



# Effets innovants sur la soie par résonance plasmon de particules d'or

Axelle Quinsac

## ► To cite this version:

Axelle Quinsac. Effets innovants sur la soie par résonance plasmon de particules d'or. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10198 . tel-01218331

**HAL Id: tel-01218331**

**<https://theses.hal.science/tel-01218331>**

Submitted on 21 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° ordre : 198 - 2010

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lyon**

**Spécialité : Chimie**

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents

École Doctorale de Chimie de Lyon

**par Mademoiselle Axelle QUINSAC**

---

### **EFFETS INNOVANTS SUR LA SOIE PAR RESONANCE PLASMON DE PARTICULES D'OR**

---

*Directeur de thèse : M. Olivier TILLEMENT, Université de Lyon*

<i>Après avis de</i>	<i>Mme. Catherine LOUIS, Université Paris VI</i>	<i>Rapporteur</i>
	<i>M. Cédric MAYER, Université de Versailles Saint-Quentin</i>	<i>Rapporteur</i>

*Devant la Commission d'Examen formée de :*

<i>Mme Delphine CHRISTOPHE,</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme. Natalia DEL FATTI,</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme. Catherine LOUIS,</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Cédric MAYER,</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Bruno MOUGIN,</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Olivier TILLEMENT,</i>	<i>Membre</i>



A mon père...





---

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont participé à ce travail, m'ont aidée, soutenue et encouragée durant ces trois années.

Merci à Catherine LOUIS et Cédric MAYER qui ont eu la gentillesse d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à Natalia DEL FATTI pour la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse Olivier TILLEMENT, ainsi que tous les membres du laboratoire et plus particulièrement de l'équipe FENNEC.

Je remercie également tous les partenaires industriels : ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail et aussi et surtout ceux avec qui j'ai eu l'occasion de travailler pendant ces trois ans. Merci à Delphine CHRISTOPHE pour son aide et son soutien. Merci à Henri ROSSET pour sa disponibilité. Et merci à Bruno MOUGIN, mon parrain de thèse.

Je remercie l'équipe de microscopie de l'INSA (CLYM) pour les nombreuses observations réalisées sur mes échantillons.

Un grand merci à Jessica MORLIERAS, Nicolas CROWTHER, Christophe ALRIC et Brice MUTELET pour leur soutien permanent et leur aide dans le laboratoire, mais aussi pour la rédaction et la mise en page... Sans oublier tous les bons moments passés ensemble à l'extérieur !

Merci également à ma mère, ma sœur et mes grands parents pour leurs encouragements et leur soutien. Sans oublier mes petites Claire et Hélène pour leur joie de vivre et leur amour !

Merci à celui qui m'a supporté pendant ces trois années (et bien d'autres), et surtout pendant la mise en page de ce manuscrit... Toi qui voulais tant être dans mes remerciements, tu te reconnaitras... Merci !

---

---

---

## RESUME – SUMMARY

Le but de cette étude est de développer des effets innovants sur la soie par résonance plasmon. Pour cela, différents types de synthèses de nanoparticules d'or et d'alliages avec d'autres métaux nobles ont été envisagés : une synthèse préalable des nanoparticules par le biais de méthodes d'ores et déjà connues, suivie d'une incorporation sur la soie ; et une synthèse des nanoparticules *in-situ* sur la soie. Cette deuxième approche a permis de mettre en évidence deux effets intéressants : un effet irisé des colorations (couleur changeant en fonction de l'angle d'observation), dû à la formation simultanée sur la soie de nanoparticules plasmoniques absorbant la lumière et d'agrégats métalliques la réfléchissant ; et un effet d'addition des concentrations par rematage des pâtes d'impression permettant de réaliser des effets de superpositions et de dégradés attractifs pour les industriels. Après l'étude des paramètres de préparation, de stockage et d'impression à contrôler, la faisabilité d'un tel procédé en milieu industriel et la reproductibilité des résultats ont été validées. Il reste encore à réaliser certains réglages pour le passage à grande échelle en vue d'une future industrialisation.

The purpose of this study is to develop innovative effects on silk due to plasmon resonance. For this, different synthesis pathways of pure gold nanoparticles and alloys with other noble metals have been considered: preliminary syntheses of nanoparticles through already known methods, followed by their incorporation on silk; and an *in situ* synthesis of nanoparticles directly on the silk. This second approach allowed us to identify two interesting effects: first, an iridescent effect of the dye (color change depending on the observation angle), due to the simultaneous formation on silk of plasmonic light-absorbing nanoparticles and light-reflective metal aggregates; second, an effect of concentrations addition by the pastes' re-impression to achieve overlaying and gradient effects interesting for the industrial partners. After the preparation, storage and printing parameters' study, the feasibility of such a process in industry and the reproducibility of the results have been validated. Some adjustments still need to be made in the case of a future industrialization.

---



---

# TABLE DES MATIERES

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Contexte de l'étude .....	7
1. Introduction.....	9
2. La soie et l'impression sur soie.....	10
2.1. Généralités sur la soie .....	10
2.1.1. Histoire de la soie.....	11
2.1.2. Morphologie et composition chimique de la soie grège .....	12
2.1.3. Production de la soie ou sériciculture .....	14
2.1.4. Les principaux types de tissus de soie .....	17
2.2. Impression de la soie par sérigraphie.....	19
2.2.1. Les origines de la sérigraphie .....	19
2.2.2. La sérigraphie : description de la méthode .....	20
2.2.3. Types de colorants utilisés classiquement pour la coloration de la soie.....	21
3. Les nanoparticules d'or.....	24
3.1. Historique sur la coloration à base de nanoparticules métalliques .....	25
3.1.1. Les verres rubis .....	25
3.1.2. Les céramiques lustrées .....	28
3.2. Synthèses de nanoparticules d'or.....	31
3.2.1. Mécanismes généraux.....	31
3.2.1.1. Définitions : méthodes « top-down » et « bottom-up » .....	32
3.2.1.2. Mécanisme de nucléation-croissance.....	33
3.2.2. Synthèses par voie chimique.....	35
3.2.2.1. Synthèse de nanoparticules d'or par réduction citrate – Turkevitch.....	35
3.2.2.2. Synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Brust-Schiffrin.....	38
3.3. Propriétés optiques des nanoparticules d'or .....	39
3.3.1.1. Absorption de la lumière dans le visible par les nanoparticules d'or .....	40
4. Les nanoparticules dans le milieu du textile .....	47
5. Conclusion .....	53

---

6. Références.....	54
--------------------	----

Chapitre 2 : Synthèses de nanoparticules d'or pour la coloration de la soie .....	57
---	----

1. Introduction.....	59
2. Synthèse préalable de nanoparticules d'or, puis incorporation sur soie .....	60
2.1. Description du procédé .....	60
2.2. Optimisations des paramètres de synthèse.....	62
2.2.1. Concentration des sels métalliques .....	62
2.2.2. Nomenclature.....	64
2.2.3. Viscosité du milieu .....	65
2.2.4. Concentration en réducteur .....	67
2.2.5. Protection des nano-objets : Au@Zircone .....	67
2.3. Développement d'une gamme de couleurs en milieu visqueux.....	71
2.3.1. Etude de différents types de réducteurs .....	71
2.3.2. Etude de l'effet de la concentration en réducteurs.....	72
2.4. Impression sur soie des différentes solutions.....	75
2.5. Conclusions et perspectives .....	77
3. Synthèse in situ de nanoparticules d'or sur soie avec réducteur.....	79
3.1. Description du procédé .....	79
3.2. Etude de l'effet de la concentration en sel d'or et réducteur .....	81
3.3. Conclusion et perspectives.....	86
4. Synthèse in situ de nanoparticules d'or sur soie sans réducteur supplémentaire.....	88
4.1. Description du procédé .....	88
4.2. Pigmentation par métaux nobles.....	89
4.2.1. Synthèse in-situ de nanoparticules d'or .....	90
4.2.2. Synthèse in-situ de nanoparticules d'argent .....	96
4.2.3. Synthèse in-situ de nanoparticules à base d'alliages de type AuAg, AuPt et AuPd .....	97
4.3. Effet des fortes concentrations en métaux nobles.....	109
4.4. Conclusion et perspectives.....	114

---

Chapitre 3 : Développements d'effets innovants non accessibles avec des colorants classiques .....	117
--	-----

1. Introduction.....	119
2. Etude des deux effets innovants mis en évidence.....	120
2.1. Effet irisé.....	120
2.1.1. Description du phénomène .....	120
2.1.2. Optimisation des paramètres pour développement industriel.....	121
2.1.2.1. Concentration et composition .....	121
2.1.2.2. Viscosité.....	130
2.1.2.3. Fixage.....	131
2.1.3. Stabilité des couleurs dans le temps.....	132
2.1.3.1. Influence du temps d'attente des pâtes avant impression .....	132
2.1.3.2. Influence du temps d'attente des impressions avant fixage.....	132
2.2. Effet en superpositions et dégradés.....	133
2.2.1. Description des phénomènes.....	133
2.2.2. Développement des phénomènes pour industrialisation.....	135
2.3. Caractérisations complémentaires .....	139
2.3.1. Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration et de la composition en sels métalliques.....	139
2.3.2. Etude statistique de la taille des particules de type Au.....	157
2.3.3. Etude de la composition des particules .....	158
2.3.3.1. Analyse dispersive en énergie (EDX).....	159
2.3.3.2. Cartographie X.....	161
3. Conclusion .....	163
4. Références.....	165

Chapitre 4 : Caractérisations industrielles, propriétés techniques des échantillons.....	167
--	-----

1. Introduction.....	169
2. Pré-requis .....	170
2.1. Echelle des gris pour l'évaluation des dégorgements .....	170
2.2. Echelle des gris pour l'évaluation des dégradations .....	171



---

3.	Evaluation des propriétés techniques de nos colorations.....	173
3.1.	Solidité des teintures à la lumière artificielle.....	173
3.1.1.	Principe et protocoles de mesure .....	173
3.1.2.	Résultats.....	176
3.2.	Solidité des teintures à différents types d'eau.....	177
3.2.1.	Solidité des teintures à l'eau .....	177
3.2.1.1.	Principe et protocoles de mesure .....	177
3.2.1.2.	Résultats.....	179
3.2.2.	Solidité des teintures à l'eau de mer .....	180
3.2.2.1.	Principe et protocole de mesure.....	180
3.2.2.2.	Résultats.....	180
3.2.3.	Solidité des teintures à l'eau chlorée (eau de piscine) .....	181
3.2.3.1.	Principe et protocole de mesure.....	181
3.2.3.2.	Résultats.....	183
3.2.4.	Solidité des teintures à la goutte d'eau .....	184
3.2.4.1.	Principe et protocole de mesure.....	184
3.2.4.2.	Résultats.....	185
3.3.	Solidité des teintures à la sueur.....	185
3.3.1.	Principe et protocole de mesure.....	185
3.3.2.	Résultats.....	187
3.4.	Solidité des teintures aux solvants organiques.....	188
3.4.1.	Principe et protocole de mesure.....	188
3.4.2.	Résultats.....	189
3.5.	Solidité des teintures aux frottements .....	190
3.5.1.	Solidité des teintures aux frottements à sec et au mouillé .....	190
3.5.1.1.	Principe et protocole de mesure.....	190
3.5.1.2.	Résultats.....	191
3.5.2.	Solidité des teintures aux frottements en présence de solvants organiques....	192
	Bilan général et perspectives .....	203

---

---

Annexes.....	209
Annexe 1 : Listes des produits utilisés et leurs provenances .....	1-1
Annexe 2 : Listes des appareils utilisés et leurs références .....	2-1
Annexe 3 : La microscopie électronique à pression contrôlée et ses spécificités.....	3-1
Annexe 4 : Principe de mesure au spectrophotogoniomètre.....	4-1
Annexe 5 : Calcul de la taille moyenne des cristallites par la méthode de Diagramme de Williamson-Hall.....	5-1
Annexe 6 : Brevet Sport Soie.....	6-1
Annexe 7 : Brevet Arjowiggins .....	7-1



---

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 - 1 : Vitraux de cathédrale colorés par des nanoparticules d'or .....	9
Figure 1 - 2 : Les anciennes routes de la soie (Lampas tissé au Japon vers 1865, Musée Historique des Tissus de Lyon).....	12
Figure 1 - 3 : Photo MEB d'un brin de soie : deux brins recouverts par un revêtement [2].....	13
Figure 1 - 4 : Cycle de vie d'un ver à soie [4] .....	15
Figure 1 - 5 : Différents types d'armures de tissage de la soie : toile, sergé et satin .....	18
Figure 1 - 6 : Schéma du procédé d'impression par sérigraphie.....	20
Figure 1 - 7 : Photos du processus de sérigraphie dans le laboratoire R&D des ateliers AS ...	21
Figure 1 - 8 : Solution colloïdale d'or de Michael Faraday [10] .....	24
Figure 1 - 9 : (a) Coupe le Lycurgus apparaissant verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie) ; (b) Coupe le Lycurgus apparaissant rouge lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur (lumière transmise) [11].....	26
Figure 1 - 10 : A gauche, une petite assiette de Samarra (9ème siècle). A droite, une assiette venant de Deruta (Italie, 15ème siècle) [11] .....	28
Figure 1 - 11 : Photo MET (microscopie électronique à transmission) d'une section de céramique lustrée montrant une structure multicouche [11].....	29
Figure 1 - 12 : Schéma de la structure multicouche d'une section de céramique lustrée : une couche de verre sans particules au dessus d'une couche inhomogène composée de particules métalliques dans une matrice de verre, le tout déposé sur un substrat (terre cuite) .....	29
Figure 1 - 13 : Couleurs réfléchies par une céramique lustrée illuminée à 45°, dans la direction spéculaire [11].....	30
Figure 1 - 14 : Couleurs réfléchies par une céramique lustrée illuminée à 45°, dans le cône de diffusion [11] .....	30
Figure 1 - 15 : Conception de nano-objets : méthodes « top-down » et « bottom-up » .....	32

---

Figure 1 - 16 : Méthodes top-down et bottom-up appliquées à la synthèse de nanoparticules métalliques .....	33
Figure 1 - 17 : Les différentes étapes de la nucléation .....	34
Figure 1 - 18 : Principe général de synthèse de nanoparticules par la méthode de Brust-Schiffrin [8].....	39
Figure 1 - 19 : Photos montrant l'évolution de la couleur de la solution lors de la synthèse de nanoparticules d'or (on passe du jaune au rouge) [40] .....	40
Figure 1 - 20 : Schéma de l'interaction d'un champ magnétique avec une nanoparticule métallique. Formation d'un dipôle induit qui oscille en phase [41] .....	40
Figure 1 - 21 : Bande plasmon typique de nanoparticules d'or sphériques à environ 520 nm. Une telle solution présente donc une couleur rouge intense.....	41
Figure 1 - 22 : Illustrations du déplacement de la bande plasmon de résonance de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre en fonction (A) de la distance entre 2 particules, (B) du nombre de nanoparticules distantes de 0,5 nm dans un modèle en deux dimensions. En pointillés se trouve le spectre d'absorption de nanoparticules isolées. ....	42
Figure 1 - 23 : Spectres d'absorption plasmon (à gauche) et image TEM (à droite) de nanoparticules d'or sphérique de différentes tailles. La longueur d'onde du plasmon dépend de la taille des nanoparticules, elle augmente avec la taille. ....	43
Figure 1 - 24 : Spectre d'absorption typique de nanobâtonnets.....	44
Figure 1 - 25 : A gauche : Photos TEM de nanosphères et nanobâtonnets d'or (a, b) et nanoprismes d'argent (c) ; A droite : Photos de dispersions colloïdales de nanoparticules AuAg avec augmentation de la concentration en Au (d), nanobâtonnets Au avec augmentation du facteur de forme (e), et nanoprismes Ag avec augmentation de la taille du côté (f).....	45
Figure 1 - 26 : Nanoparticules de différentes tailles irradiées par un faisceau de lumière blanche .....	45
Figure 1 - 27 : Lumière diffusée par des nanoprismes d'argent, des nanobâtonnets d'or et des nanosphères d'or .....	46
Figure 1 - 28 : Spectres de diffusion calculés pour des nanobâtonnets avec différents facteurs de forme a/b (longueur/largeur) .....	46

---

---

Figure 1 - 29 : Images TEM de nanoparticules d'argent sur des fibres de nylon 6 obtenues via l'immersion du nylon 6 dans une solution de nanoparticules d'argent avec un pH de 5.	49
Figure 1 - 30 : Images TEM de nanoparticules d'or sur des fibres de nylon 6 obtenues via l'immersion du nylon 6 dans une solution de nanoparticules d'or avec un pH de 5.	49
Figure 1 - 31 : Images TEM d'une fibre couverte de nanoparticules d'or par interactions électrostatiques.	50
Figure 1 - 32 : Images TEM d'une fibre couverte de nanoparticules d'or par réduction in situ	51
Figure 1 - 33 : Image MEB d'une fibre de laine avec des nanoparticules d'or	52
Figure 1 - 34 : Echantillons de laine et de coton colorés par des nanoparticules d'or.	52
Figure 2 - 1 : Schéma du principe de synthèse préalable des nanoparticules d'or, puis incorporation sur soie.	60
Figure 2 - 2 : Spectres d'absorption des solutions 1 à 11	64
Figure 2 - 3 : Comparaison des spectres d'absorption de solutions de concentrations Au x 20, Au x 50 et Au x 150.	66
Figure 2 - 4 : Deux particules Au@Zircone qui ne peuvent pas s'agglomérer l'une à l'autre grâce à la couche de zircone protectrice	68
Figure 2 - 5 : Photos TEM de particules Ag@Zircone de la littérature [3]	68
Figure 2 - 6 : Spectre d'absorption d'une solution colloïdale d'Au@Zircone	69
Figure 2 - 7 : Photos TEM de particules Au@Zircone synthétisées par le LPCML	70
Figure 2 - 8 : Formule chimique de la Rongalite C	71
Figure 2 - 9 : Spectres d'absorption des solutions Au x 50 en fonction du réducteur utilisé et de sa concentration.	73
Figure 2 - 10 : Essais d'impression sur soie au laboratoire de solutions de type Au/Citrate (à gauche) et Au@Zircone (à droite)	76

---

---

Figure 2 - 11 : Schéma du principe de synthèse in-situ sur soie de nanoparticules d'or, avec réducteur .....	79
Figure 2 - 12 : Photos de réduction directe de sel d'or de type Au x 100 par différentes concentrations de Rongalite C non fixé (à gauche) et fixée (à droite).....	81
Figure 2 - 13 : Photos de réduction directe de solutions Au x 30, x 50 et x 100 de gauche à droite avec des concentrations en Rongalite C de 0, 0,025 et 0,05 g/kg .....	83
Figure 2 - 14 : Photo des essais de réduction directe à partir de solutions Au x 30, x 50 et x 100 complexées par un large excès d'ammoniac, pour des concentrations de 0,05 et 0,025 g/kg de Rongalite C .....	84
Figure 2 - 15 : Photo des essais de réduction directe à partir de solutions Au x 30, x 50 et x 100 complexées par la quantité stœchiométrique d'ammoniac pour former le complexe $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ .....	85
Figure 2 - 16 : Schéma du principe de synthèse in-situ sur soie de nanoparticules d'or, sans réducteur .....	88
Figure 2 - 17 : Résultats obtenus après fixage de la soie pour des concentrations en pâtes d'impression Au x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 (de gauche à droite), sans surimpression de réducteur .....	90
Figure 2 - 18 : Spectres d'absorption UV-Visible de trois échantillons de type Au x 10, x 30 et x 50 .....	91
Figure 2 - 19 : Schéma de l'évolution de la taille des particules métalliques en fonction du nombre de particules .....	92
Figure 2 - 20 : Résultats des mesures ICP réalisées sur nos échantillons : concentrations mesurées en ICP en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de soie en fonction de la concentration en sel d'or de nos pâtes d'impression .....	93
Figure 2 - 21 : Photos des résultats obtenus avec une impression de type Au x 50 sur coton (à gauche) et polyamide (à droite) .....	94
Figure 2 - 22 : Photo MEB d'un échantillon de polyamide coloré avec une pâte d'impression de type Au x 50 .....	95
Figure 2 - 23 : Photo MEB d'un échantillon de coton coloré avec une pâte d'impression de type Au x 50.....	95

---

---

Figure 2 - 24 : Résultats d'impression sur soie de solutions de type Ag x 30, x 50, x 100, x 150 et x 200 (de gauche à droite).....	96
Figure 2 - 25 : Photo d'un échantillon de type Ag x 200 stabilisé par de l'ammoniac.....	97
Figure 2 - 26 : Gamme de concentration Au x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la couleur obtenue avec des échantillons de types (b) AuAg(90/10) x 50 et AuAg(90/10) x 100.....	99
Figure 2 - 27 : Gamme de couleurs obtenues avec des mélanges de types AuAg(90/10) à différentes concentrations : x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la gamme de couleurs obtenues avec des échantillons de types Au, pour les mêmes concentrations .....	100
Figure 2 - 28 : Spectres d'absorption UV-Visible de trois échantillons de type AuAg(90/10) x 10, x 30 et x 50.....	101
Figure 2 - 29 : Schéma de l'évolution de la taille des particules de type Au en fonction du nombre de particule (violet) en comparaison avec des particules du type AuAg (rouge) .....	101
Figure 2 - 30 : Couleurs obtenues avec des échantillons te types AuAg x 100 avec différents ratio or/argent : 95/5, 90/10, 85/15 .....	102
Figure 2 - 31 : Spectres d'absorption d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 100 (rouge) sur Twill en comparaison avec un échantillon de type Au x 100 (noir) sur Twill .....	103
Figure 2 - 32 : Photos MET d'un échantillon de type Au x 100.....	104
Figure 2 - 33 : Photos MET d'un échantillon de type AuAg(90/10) x 100 .....	105
Figure 2 - 34 : Photos MET d'un échantillon de type Ag x 100.....	106
Figure 2 - 35 : Photo des échantillons de type AuPt x 75 avec 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% et 80% de platine.....	107
Figure 2 - 36 : Photo d'un échantillon de type Pt x 75 fixé et lavé .....	108
Figure 2 - 37 : Gamme de couleurs obtenues avec des mélanges de types AuPt (90/10) à différentes concentrations : x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la gamme de couleurs obtenues avec des échantillons de types AuAg(90/10), pour les mêmes concentrations .....	108

---



---

Figure 2 - 38 : Photo des échantillons de type Pd (à gauche) et AuPd(95/5) (à droite) avec des concentrations x 10, x 30, x 50, x 75 et x 100 .....	109
Figure 2 - 39 : Photo des échantillons AuAg(95/5) x 100, x 200, x 300, x 500 et x 1000 après impression, fixage et lavage.....	110
Figure 2 - 40 : Mesures au spectrophotogoniomètre de l'évolution de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 en fonction de l'angle d'observation.....	111
Figure 2 - 41 : Schéma de l'évolution de la taille des particules métalliques en fonction du nombre de particules pour les fortes concentrations.....	113
Figure 2 - 42 : Formule chimique de la molécule de Guar .....	114
Figure 3 - 1 : Variations de la couleur d'un échantillon de type Au x 400 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations $\rho$ de tissus, sous la lumière du jour – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de $a^*$ , $b^*$ et $L^*$ .....	123
Figure 3 - 2 : Variations de la couleur d'un échantillon de type Au x 400 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations $\rho$ de tissus, sous un éclairage type néon – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de $a^*$ , $b^*$ et $L^*$ .....	124
Figure 3 - 3 : Variations de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations $\rho$ de tissus, sous la lumière du jour – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de $a^*$ , $b^*$ et $L^*$ .....	125
Figure 3 - 4 : Variations de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations $\rho$ de tissus, sous éclairage de type néon – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de $a^*$ , $b^*$ et $L^*$ .....	126
Figure 3 - 5 : Schéma explicatif de l'effet irisé - Evolution des la taille des particules en fonction du nombre de particules pour Au (violet) et pour AuAg (rouge).....	129
Figure 3 - 6 : Résultats des mesures ICP réalisées sur nos échantillons de type Au : concentrations mesurées en ICP en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de soie en fonction de la concentration en sel d'or de nos pâtes d'impression .....	129

---

---

Figure 3 - 7 : Schéma de coloration attendue pour la superposition de deux pâtes d'impression à base de sels métalliques .....	134
Figure 3 - 8 : Schéma des essais de superposition réalisés. Ce type d'impression a été réalisé avec les compositions Au sur Au, AuAg(95/5) sur AuAg(95/5) et Au sur AuAg(95/5). .....	135
Figure 3 - 9 : Photos de superposition d'un dessin de composition AuAg(95/5) x 500 sur des mats de composition Au x 400 avec effet irisé (à gauche) et de superposition d'un dessin de composition Au x 400 sur des mats de composition AuAg(95/5) x 500 avec effet irisé (à droite).....	136
Figure 3 - 10 : Photos d'exemple de rematage sur fonds colorés : (A) vert amande, (B) bleu ciel, (C) marron chocolat, (D) parme, (E) rose, (F) noir, (G) vert, (H) gris, (I) fond changeant bleu et rouge et (J) fond changeant gris et orange .....	138
Figure 3 - 11 : Photos de dégradés : Au x 500 en haut et AuAg(95/5) x 500 en bas.....	139
Figure 3 - 12 : Diffractogrammes RX de la soie nu en comparaison avec des échantillons de type Au x 300 et AuAg(95/5) x 300 .....	140
Figure 3 - 13 : Diffractogramme RX d'un échantillon de type Au x 300.....	141
Figure 3 - 14 : Diffractogramme RX d'un échantillon de type Au x 400.....	142
Figure 3 - 15 : Photos ESEM : (A) Echantillon de soie nue, (B) Echantillon de type Au x 100 et (C) Echantillon de type Au x 500 .....	143
Figure 3 - 16 : Photos ESEM : (A) Echantillon de type Au x 100 et (B) Echantillon de type Au x 500.....	144
Figure 3 - 17 : Photos ESEM d'un échantillon de type Au x 1000 – Formation de gros agglomérats de particules et de grosses particules.....	145
Figure 3 - 18 : Gamme des spectres d'absorption pour les échantillons de type Au x 100, x 200, x 300, x 400 et x 500.....	146
Figure 3 - 19 : Comparaison entre des photos ESEM d'un échantillon de type Au x 400 (A) et d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 (B).....	149
Figure 3 - 20 : Gamme des spectres d'absorption pour les échantillons de type AuAg(95/5) x 100, x 200, x 300, x 400 et x 500.....	150

---

---

Figure 3 - 21 : Comparaison entre les spectres d'absorption de deux échantillons de type Au et AuAg(95/5) x 400 .....	151
Figure 3 - 22 : Photos ESEM d'échantillons de type Au x 400(A et B) et AuAg(99,5/0,5) x 400 (C et D) pour des grossissements x 5000 (A et C) et x 10000 (B et D) environ.....	153
Figure 3 - 23 : Photos AFM : (A) soie nue, (B) Au x 400 et (C) AuAg(95/5) x 500 .....	154
Figure 3 - 24 : Analyses de section sur une photo AFM d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 .....	156
Figure 3 - 25 : A gauche : Photo ESEM d'un échantillon de type Au x 400 pour un grossissement de x 5000 environ ; à droite : Histogramme des tailles de particules de la photo de gauche .....	157
Figure 3 - 26 : A gauche : Photo ESEM d'un échantillon de type Au x 400 pour un grossissement de x 10000 environ ; à droite : Histogramme des tailles de particules de la photo de gauche .....	157
Figure 3 - 27 : A gauche : spectre de microanalyse X d'un échantillon de soie nue métallisé à l'or ; à droite : spectre de microanalyse X d'une particule sur un échantillon de soie de type Au x 400.....	159
Figure 3 - 28 : Microanalyse X pour un échantillon de type AuAg(95/5) x 500.....	160
Figure 3 - 29 : Microanalyse X pour un échantillon de type AuAg(95/5) x 1000.....	161
Figure 3 - 30 : (A) Photo MEB d'un échantillon de type Au x 500 ; (B) Cartographie X de l'élément Au (en rouge) sur la photo (A) .....	162
Figure 4 - 1 : Photo de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégorgements .....	170
Figure 4 - 2 : Photo de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégradations .....	172
Figure 4 - 3 : Echelle des bleus utilisée pour les essais de solidité à la lumière artificielle ...	173
Figure 4 - 4 : Valeurs moyennes obtenues par les expositions du témoin de contrôle de l'humidité.....	174
Figure 4 - 5 : Montage des éprouvettes et des références .....	176

---

---

Figure 4 - 6 : Photo du crocmeter utilisé pour les essais de solidité aux frottements.....	190
Figure 4 - 7 : Photo du dispositif thermique, de la feuille résistante à la chaleur sur laquelle est déposée la flanelle de laine recouverte par un tissu de coton non teint utilisés pour les essais de solidité au repassage à chaud. ....	195



---

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2 - 1 : Etude de l'évolution d'une solution d'or/citrate en fonction de la concentration en or .....	63
Tableau 2 - 2 : Couleurs des solutions Au x 50 en fonction du réducteur utilisé et de sa concentration.....	72
Tableau 3 - 1 : Résultats sur l'influence du temps d'attente des pâtes avant impression .....	132
Tableau 4 - 1 : Résultats de solidité des teintures à la lumière artificielle pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400.....	177
Tableau 4 - 2 : Tissus témoins monofibres .....	178
Tableau 4 - 3 : Résultats de solidité des teintures à l'eau pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	179
Tableau 4 - 4 : Résultats de solidité des teintures à l'eau de mer pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	181
Tableau 4 - 5 : Résultats de solidité des teintures à l'eau chlorée pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	183
Tableau 4 - 6 : Résultats de solidité des teintures à la goutte d'eau pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	185
Tableau 4 - 7 : Résultats de solidité des teintures à la sueur pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	187
Tableau 4 - 8 : Résultats de solidité des teintures aux solvants organiques pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400.....	189

---

Tableau 4 - 9 : Résultats de solidité des teintures aux frottements à sec et au mouillé pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400.....	192
Tableau 4 - 10 : Résultats de solidité des teintures aux frottements en présence de solvants organiques pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	194
Tableau 4 - 11 : Résultats de solidité des teintures au repassage à chaud pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400 .....	196
Tableau 4 - 12 : Résultats de solidité des teintures au lavage avec du savon pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400.....	198

---

# INTRODUCTION GENERALE

---





# Introduction générale

Grâce aux étonnantes propriétés de la matière à l'échelle submicronique, le nanomonde s'annonce comme l'Eldorado de la science de ce début de 21<sup>ème</sup> siècle. Ainsi, de nos jours, les nanotechnologies s'invitent à la table de toutes les sciences : l'électronique, l'optique, la science des matériaux, la chimie des surfaces, la catalyse ou encore la médecine et les biotechnologies. Elles vont même jusqu'à conquérir notre quotidien comme par exemple les cosmétiques et crèmes solaires, les téléphones portables et autres ordinateurs ou puces en tout genre...

Bien que cette nouvelle révolution soit lancée depuis quelques années seulement, les hommes n'ont pas attendu pour fabriquer des matériaux nanostructurés. Les nanosciences n'échappent pas à la règle qui veut que la technologie précède bien souvent la science, et l'utilisation pratique, la compréhension des phénomènes.

De façon anecdotique, l'homme produit des matériaux nanostructurés depuis qu'il a appris à maîtriser le feu. En effet, les processus de combustion ayant lieu dans n'importe quel feu de camp provoquent la synthèse de fullerènes ou de nanotubes de carbone. Mais c'est dans un but artistique, pour la production de couleurs, que la synthèse intentionnelle, mais non consciente, de nanoparticules commencent. Il s'agissait principalement, à l'époque, de colorer le verre avec des nanoparticules d'or, donnant leur couleur « rouge rubis » à ces objets.

Une grande partie de l'industrie textile du luxe s'intéresse à la soie. Classiquement, la soie est imprimée à l'aide de colorants organiques qui permettent d'accéder à une large gamme de couleur mais possèdent néanmoins des inconvénients non négligeables pour certaines applications et rencontrent également des limites de mise en œuvre. Par exemple, ces colorants ne possèdent pas de bonnes solidités à une exposition longue à la lumière du jour, ils sont en effet rapidement dégradés. D'autre part, pour obtenir certains effets sur la soie, inaccessibles via l'utilisation des colorants classiques, les industriels ont recours à l'utilisation de pigments qu'ils incorporent à une résine pour les appliquer ensuite sur la soie. Ces techniques engendrent la perte du touché délicat de la soie si recherché par les clients.

Notre étude porte donc sur la coloration, à base de nanoparticules d'or, de la soie. En effet, en se basant sur l'histoire connue de la coloration d'objets à base de nanoparticules d'or et en connaissant maintenant les principes fondamentaux à l'origine de la coloration engendrée par les nanoparticules d'or, l'idée a été de développer des effets de couleur innovants sur le matériau noble qu'est la soie. Dans ce but, plusieurs méthodes de synthèses de nanoparticules ont été envisagées.

Dans un premier chapitre, nous présenterons le contexte de notre étude. Nous commencerons par évoquer quelques généralités concernant la soie, et plus précisément l'impression de la soie par sérigraphie, méthode d'impression que nous avons principalement utilisée au cours de ces trois années. Nous nous intéresserons bien entendu également aux nanoparticules d'or puisqu'après un bref historique présentant l'utilisation ancestrale des nanoparticules métalliques pour la coloration, nous décrirons leurs différentes méthodes de synthèses classiquement connues, ainsi que leurs propriétés particulières, notamment leurs propriétés optiques, à l'origine de leur coloration si spécifique. Une dernière partie bibliographique concernera un petit inventaire sur l'utilisation plus particulière des nanoparticules d'or et d'argent dans le milieu du textile.

Le second chapitre de ce manuscrit sera consacré aux différentes synthèses de nanoparticules d'or que nous avons utilisées pour la coloration de la soie. Plusieurs types de synthèses ont en effet été étudiés. La première méthode se déroule en deux étapes et consiste à synthétiser préalablement les nanoparticules métalliques, pour ensuite venir imprimer la soie par sérigraphie avec l'or déjà réduit. La seconde méthode, la synthèse in situ de nanoparticules d'or sur la soie, se déroule en une seule étape. Elle consiste à imprimer directement une solution de sel d'or par sérigraphie sur la soie et à réduire l'or au cours du processus industriel de fixage.

Le chapitre 3 sera quant à lui consacré au développement d'effets innovants non accessibles avec des colorants classiques. En plus d'une démarche purement industrielle, des caractérisations complémentaires seront exposées dans le but de comprendre les phénomènes observés à l'œil.

Enfin, le chapitre 4 consistera en l'étude des caractéristiques industrielles, c'est-à-dire les propriétés purement techniques des différents échantillons.

Notre étude s'inscrit pleinement dans une optique d'industrialisation. Pour cela, de nombreuses contraintes ont dues être prises en compte. Les protocoles proposés et mis au point devront être en accord avec le processus industriel déjà utilisé pour la coloration de la soie par des colorants classiques et les étapes préalables à l'impression ne devront pas être trop fastidieuses s'il y en a. Aucun changement ne pourra être effectué sur la chaîne de production où nos échantillons devront effectuer un passage obligatoire. Des tests de qualité seront effectués sur nos échantillons et les résultats devront être au moins similaires à ceux obtenus à partir d'échantillons colorés avec des colorants organiques. Enfin, les coûts seront également importants à prendre en compte et ne devront pas être irréalistes.



---

# CHAPITRE 1 :

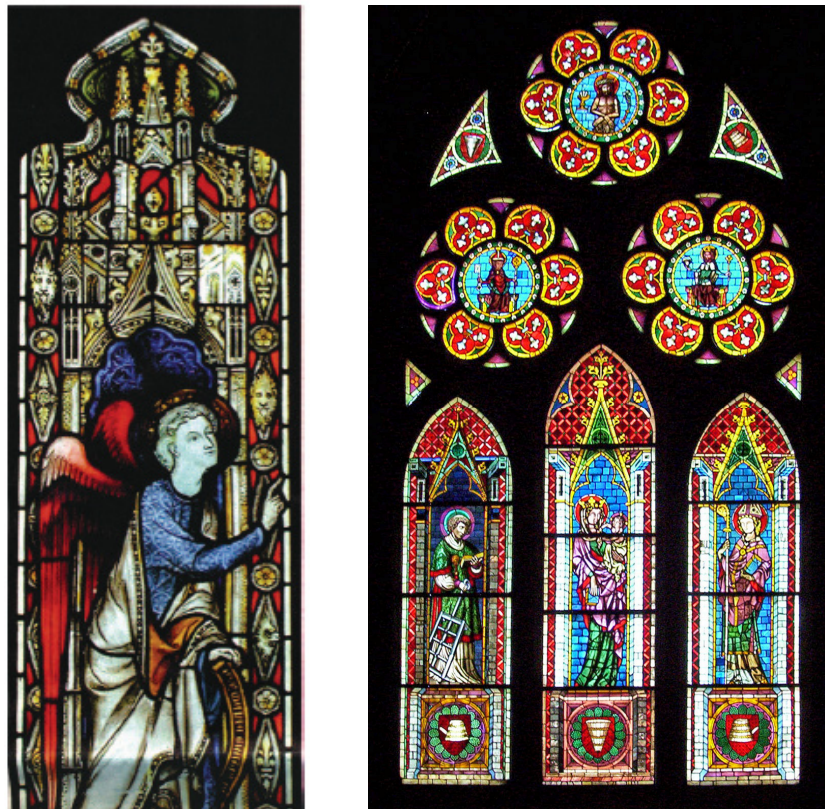
## CONTEXTE DE L'ETUDE

---



## 1. Introduction

Ce chapitre est destiné à situer le contexte de notre étude, qui consiste à développer de nouvelles colorations sur la soie, à base de nanoparticules métalliques par effet plasmon. Dans un premier temps, quelques généralités sur la soie et son impression seront décrites. La seconde partie sera, quant à elle, consacrée aux nanoparticules d'or : après un bref historique sur l'utilisation de ces particules pour la coloration (Figure 1 - 1), les différentes méthodes de synthèses existant à ce jour seront présentées, pour finir par l'exposé de leurs propriétés optiques particulières. Une dernière partie sera consacrée à une rétrospective sur l'utilisation des nanoparticules dans le monde du textile, et plus particulièrement des nanoparticules d'or pour la coloration des textiles.



*Figure 1 - 1 : Vitraux de cathédrale colorés par des nanoparticules d'or*



## 2. La soie et l'impression sur soie

Notre étude a été menée en grande partie sur la soie, et particulièrement sur sa coloration. Cette fibre est un tissu noble possédant de nombreuses qualités comme par exemple sa douceur au toucher, son lustre, sa résistance (un fil de 1 mm de diamètre supporte un poids de 45 kg), son élasticité (froissé, un tissu de soie se défroisse à l'air), sa finesse (un cocon de 0,3 g donne 1000 m de fil), son pouvoir isolant (chaude en hiver et fraîche en été) ou encore son grand pouvoir d'absorption (capable d'absorber jusqu'à 30% de son poids en eau). Grâce à ces multiples atouts, ses utilisations sont diverses et variées, telles que dans la haute-couture et le prêt-à-porter, la lingerie, les dentelles et tulles de soie, les carrés et écharpes, la passementerie, l'ameublement et le fil à coudre.

Dans une première partie nous allons énoncer quelques généralités sur la soie afin de mieux la connaître, puis une seconde partie s'intéressera plus particulièrement à sa coloration qui a fait l'objet de notre travail.

### 2.1. Généralités sur la soie

La définition officielle de la soie est « un fil produit par un insecte séricigène », c'est à dire essentiellement le ver à soie mais également l'araignée. Le ver à soie domestiqué, *Bombyx mori*, génère la quasi-totalité de la soie produite dans le monde. En effet, il existe de nombreuses variétés de vers à soie sauvages ou semi-domestiqués mais leur production reste très faible. Le ver à soie est en fait une chenille et non pas un ver. Elle se nourrit exclusivement de feuilles de mûrier et son élevage ne peut donc s'effectuer que dans des régions de culture de ces arbustes.

Dans ce paragraphe nous commencerons par présenter l'histoire de la soie à travers les siècles, puis nous nous intéresserons à sa morphologie et à sa composition chimique. Nous continuerons par une description de sa préparation, c'est-à-dire le passage du ver à soie au tissu à proprement parler, pour finir par un inventaire succinct des principaux types de tissus de soie existants.

### 2.1.1. Histoire de la soie

Il est très difficile de déterminer la date exacte de la découverte de la soie, mais son utilisation remonte à 4500 ans environ. Selon la légende c'est une princesse chinoise du nom de Xi Linshi qui la première aurait dévidé un fil de soie à partir d'un cocon tombé dans sa tasse de thé [1]. Ce dont on est certain c'est que les Chinois, grâce à une observation et une recherche méticuleuses, ont réussi à domestiquer le ver à soie, *Bombyx mori*, à partir d'un ver sauvage. Les Chinois ont gardé le secret de la production de la soie si jalousement qu'ils menaçaient de mort quiconque l'aurait dévoilé.

Dès le 12<sup>ème</sup> siècle avant Jésus-Christ, la soie était mentionnée dans certains des plus anciens textes rédigés en chinois. La soie était produite en telles quantités qu'elle coûtait moins cher que le chanvre et son utilisation n'était plus limitée qu'aux seuls habits. En effet, les cordes d'archer, les fils de pêche, la garniture de couettes, des récipients étanches pour le transport de l'eau étaient d'autres domaines d'application pour la soie. C'est dans le domaine des vêtements de luxe que la soie a trouvé ses premières utilisations en Occident et jusqu'à ce jour la soie a toujours porté cette image de luxe. Les anciennes routes de la soie (Figure 1 - 2), terrestres et maritimes, qu'empruntaient les longues caravanes étaient le vecteur de la pénétration de la soie en Occident, bien avant que la sériciculture<sup>i</sup> ne soit introduite dans le sillage des conquêtes arabes au Moyen-Orient, en Afrique du Nord et en Espagne. A partir de ce moment là, le monopole chinois de la production de la soie s'est progressivement effrité au fur et à mesure que d'autres pays devenaient de plus en plus autosuffisants en matière première, tandis que la Chine était déchirée par des guerres internes qui désorganisaient sa production.

Dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le Japon, qui avait réalisé d'énormes progrès dans la maîtrise des maladies du ver à soie, la sériciculture et le contrôle de qualité, commençait déjà à exporter des quantités considérables de soie grège en Europe et aux Etats-Unis, alors même que la Chine entrait dans la période la plus troublée de son histoire récente. Le lent mais inéluctable déclin de la sériciculture occidentale a renforcé la domination japonaise et en 1923 Yokohama devenait le plus grand entrepôt de soie au monde.

---

<sup>i</sup> La production de soie



Figure 1 - 2 : Les anciennes routes de la soie (Lampas<sup>ii</sup> tissé au Japon vers 1865, Musée Historique des Tissus de Lyon)

La situation d'aujourd'hui est très différente. La rapidité de l'industrialisation japonaise est allée de pair avec le déclin de sa sériciculture. Dans les années suivant la révolution communiste, la Chine a déployé des efforts considérables pour rattraper son retard, à tel point qu'en 2003 sa production de soie grège dépassait 70% de la production mondiale. Cette production ne représente cependant pas plus de 0,18% de l'ensemble des fibres textiles produites dans le monde, ce qui explique la rareté et la valeur de la soie, indépendamment de ses qualités intrinsèques. De nos jours, les principaux pays producteurs de soie grège sont la Chine, l'Inde, le Brésil, l'Ouzbékistan et la Thaïlande. Seuls la Chine et le Brésil exportent de la matière première (soie grège) ; alors que les autres pays producteurs transforment leur propre production en tissus, vêtements et accessoires.

### 2.1.2. Morphologie et composition chimique de la soie grège

C'est à Roard, qui dirigeait en 1801 la manufacture des Gobelins, qu'on doit la première étude chimique de la soie. Cet expérimentateur a communiqué le résultat de ses recherches à l'Institut de France, le 12 août 1807 [1].

Un fil de soie est constitué de deux parties : deux brins et un revêtement ou enveloppe comme le montre la Figure 1 - 3 [2]. Les brins assurent la ténacité du cocon tandis que le

---

<sup>ii</sup> Le lampas est une étoffe assemblant des fils de soie, d'or et d'argent dont les motifs sont en relief

revêtement en assure la cohésion en collant les brins et les différentes couches ensemble lors de la formation du cocon. Cette enveloppe sert de plus à préserver les brins ou fils soyeux si fins et si brillant.

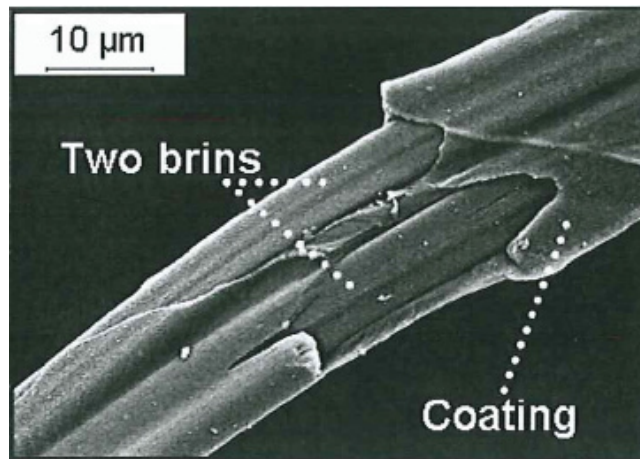
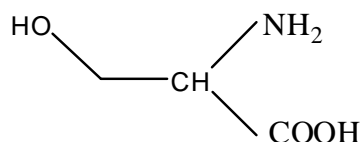


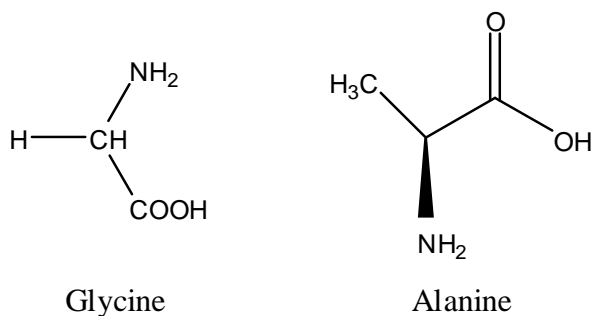
Figure 1 - 3 : Photo MEB d'un brin de soie : deux brins recouverts par un revêtement [2]

La soie est essentiellement constituée de deux protéines : la fibroïne (63,10%) et la sérécine ou grés (22,58%). Les 14,32% restants regroupent des matières grasses (0,14%), des matières minérales (1,12%), des matières cireuses et colorantes (0,54%) et des traces d'eau (12,50%) [3].

Le revêtement des brins est composé de sérécine, une protéine constituée d'une chaîne polypeptidique de sérine dont la formule semi développée est la suivante :



Les brins quant à eux sont constitués de fibroïne, une protéine fibreuse composée de chaînes polypeptidiques riches en acides aminés hydrophobes : la glycine et l'alanine dont les formules semi développées sont les suivantes :

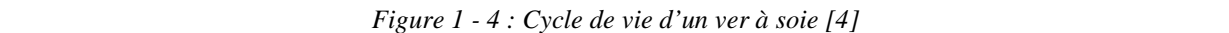


### 2.1.3. Production de la soie ou sériciculture

La sériciculture est l'élevage du ver à soie, le *Bombyx mori*. Elle consiste en l'ensemble des opérations de culture du mûrier, d'élevage du ver à soie pour l'obtention du cocon, de dévidage du cocon et de filature de la soie. L'élevage se fait à partir des œufs du papillon appelés selon l'usage « graines ».

Quelles sont les différentes étapes à suivre lors du passage du ver à soie au tissu de soie ?

Tout d'abord, les œufs, plus communément appelés graines, sont pondus par le papillon du *Bombyx mori* (350 à 500 graines). Elles sont ensuite conservées au froid pour arrêter leur développement et maîtriser la période d'éclosion des vers. Lorsque le moment arrive, les graines sont préparées pour l'éclosion à une température d'environ 22°C pour coïncider avec l'apparition des premières pousses du mûrier qui viendront nourrir les tout jeunes vers. Chaque graine produit une minuscule chenille de 3 mm environ qui va subir quatre mues pour atteindre son évolution maximale (8 à 10 cm) au bout de quatre semaines environ. Elle s'arrête alors de manger et cherche un endroit pour filer son cocon. Pour cela, elle extrude le filament de soie à travers un petit orifice, la filière, située sur sa lèvre inférieure et reliée aux deux glandes séricigènes qui courent sur toute la longueur de son corps. La soie semi-liquide va alors se solidifier en un fil continu au contact de l'air. Grâce à des mouvements rythmés de sa tête, en forme de 8, il va superposer le fil sur 20 à 30 couches. La chenille disparaît peu à peu à l'intérieur de son cocon qui reste poreux pour qu'elle puisse respirer. Lorsque le papillon est prêt à éclore, il émet un liquide brunâtre pour ramollir les fils et laisser un passage. Ces cocons percés sont inutilisables en filature car on ne peut pas en tirer un filament continu. C'est pour cette raison que l'on étouffe la chrysalide à l'aide de vapeur, ne laissant survivre que celles destinées à la reproduction. Les papillons mâles et femelles survivants s'accouplent et presque immédiatement après, la femelle pond entre 300 et 500 œufs qui sont conservés en chambre froide jusqu'à leur mise en incubation. Ainsi, le cycle recommence à la saison suivante (Figure 1 - 4).



- La « cuite » : les cocons sont trempés dans de l'eau très chaude pour ramollir la séricine des couches supérieures.
- Des brosses mécaniques rotatives battent les cocons pour enlever les petits fils discontinus de l'extérieur du cocon, les blazes.
- On purge ensuite les cocons, toujours avec de l'eau très chaude, pour enlever les blazes et dégager l'extrémité du fil continu, qui peut atteindre 1600 mètres de long.

---

La sériciculture à proprement parler s'arrête à cette étape de filature de la soie. Cependant nous allons expliquer en quelques mots le passage de la soie grège au tissu de soie qui pourra être commercialisé.

Ainsi, une fois la filature effectuée, c'est au tour du tissage. C'est cette opération qui crée le tissu par l'entrecroisement des fils de chaîne (sens de la longueur) et des fils de trame (sens de la largeur). Elle est réalisée sur un métier à tisser. Les fils de chaîne sont montés sur un grand rouleau, en respectant leur tension et leur parallélisme, l'« ourdissage ». Les différentes structures de tissus sont appelées « armures ». Nous en détaillerons les principales dans le paragraphe suivant. Aujourd'hui, les métiers à tisser ont beaucoup évolués et se sont automatisés. Cependant certains tissus continuent à être fabriqués sur des métiers mécaniques manuels traditionnels, notamment lorsqu'il s'agit de reproduire des tissus anciens. Il existe également une autre technique permettant d'obtenir un tissu : le tricotage. La soie est une fibre se prêtant admirablement au tricotage de part son élasticité naturelle qui s'allie à celle conférée par le tricotage lui-même pour aboutir à des tissus de maille très appréciés pour leur souplesse, leur drapé, leur confort et leur résistance au froissement. Notons aussi l'existence de la passementerie ou l'art de fabriquer des rubans, galons, fanions... C'est la grande spécialité de Saint-Etienne et sa région depuis la fin du 18<sup>ème</sup> siècle.

Enfin, on termine par l'ennoblissement, c'est-à-dire l'ensemble des opérations qui transforment un tissu nouvellement tissé ou tricoté en un tissu fini, prêt à l'emploi :

- Le *décreusage* consiste à enlever la séricine qui entoure le fil. Traditionnellement, on utilise pour cela un bain de savon de Marseille. D'autres procédés fondés sur des enzymes ou sur de l'eau à très haute pression sont également utilisés, mais les puristes préfèrent la méthode traditionnelle qui, bien que plus onéreuse, ménage davantage le tissu. Le décreusage va donner au tissu de soie toute sa souplesse et tout son brillant en même temps qu'il le rend réceptif aux matières colorantes.
- La *teinture* : on distingue deux types de teinture, la teinture en fil et la teinture en pièce. Dans le premier cas, les fils individuels sont décreusés, tordus et teints avant le tissage. Dans le deuxième cas, c'est le tissu qui est décreusé et teint. La teinture en pièce était pratiquement inconnue avant 1815-1830. On teignait le fil dans des cuves de matière colorante avant de les fixer, rincer et sécher. La teinture en pièces a été perfectionnée à Lyon, grâce aux travaux de l'Ecole de Chimie, et utilisée à l'échelle industrielle à partir des années 1850.

- L'*impression* est une forme de teinture localisée, c'est-à-dire qu'un motif ou un dessin est placé à des endroits précis sur le tissu. La méthode d'impression la plus couramment utilisée est l'impression au cadre ou sérigraphie dont l'utilisation industrielle a été perfectionnée à Lyon dans les années 1850. Nous en décrivons en détail le procédé dans le paragraphe 2.2.2 puisque c'est cette technique que nous avons utilisée au cours de notre étude. Aujourd'hui on voit apparaître une nouvelle méthode d'impression, au jet d'encre, dérivée de l'impression sur papier. Pour imprimer de grandes séries, on utilise parfois l'impression au rouleau qui consiste à faire passer le tissu écru entre deux rouleaux gravés d'un dessin.
- Les *apprêts* sont les différents traitements de finissage qui viennent conférer au tissu teint des propriétés particulières. D'abord, il s'agit de conserver ce toucher particulier de la soie, souple et gonflant, « la main ». Ensuite, on peut appliquer des traitements ignifuges, hydrofuges, infroissables... L'art de l'apprêteur consiste à donner au tissu un aspect et un toucher recherchés, sans altérer les qualités intrinsèques de la soie.

Une fois toutes ces étapes réalisées, le tissu est prêt à être commercialisé. Il en existe différents types, dont les principaux sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 2.1.4. Les principaux types de tissus de soie

Il existe en effet une énorme variété de tissus de soie, dont on ne peut faire l'inventaire total ici. Nous allons toutefois en définir les types d'armures les plus couramment utilisées :

- Les *taffetas ou toiles* : l'armure la plus simple (appelée aussi armure toile) dans laquelle un fil de chaîne passe au dessus d'un fil de trame et ensuite en dessous du fil suivant (Figure 1 - 5). Le taffetas est teint en fil, avec une couleur pour la chaîne et une autre pour la trame. Il peut ainsi être « changeant ». Les principaux tissus réalisés dans cette armure sont les crêpes, les mousselines, les organdis, les voiles, les grenadines, les poults et les failles.
- Les *sergés* : le mode de croisement des fils de cette armure (Figure 1 - 5) produit la formation de côtes et de sillons obliques, donnant un effet diagonal. Les principaux tissus réalisés dans cette armure sont les twills, les surahs, les diagonales, les chevrons et les losanges.



- *Les satins* : ce sont des tissus d'un aspect brillant, car le fil de chaîne passe par-dessus plusieurs fils de trame (Figure 1 - 5) et les points d'intersection sont peu visibles. La gamme des satins est très large, comportant entre autres les satins duchesse, les satins de Lyon, les crêpes-satins et les charmeuses.

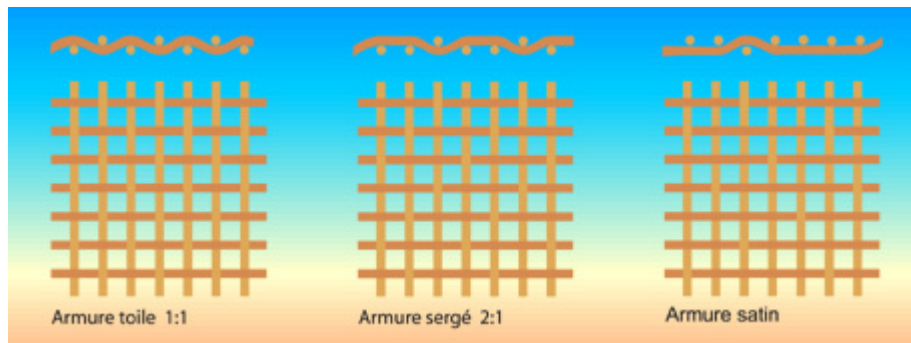


Figure 1 - 5 : Différents types d'armures de tissage de la soie : toile, sergé et satin<sup>5</sup>

- *Les armures composées et fantaisie* : ce sont des armures diverses et variées, réunissant les principaux types d'amures mentionnés ci-dessus, mais aussi les reps, régences, piqués qui sont caractérisés par des côtes longitudinales rectilignes ; les ottomans, gros-grains, cannelés caractérisés par des côtes transversales plus ou moins grosses et les velours, tissus somptueux par excellence, caractérisés par des fils sectionnés à une égale hauteur, constituant une surface comparable à la fourrure.
- *Les façonnés* : tissus dans lesquels un motif ou un dessin est incorporé dans la structure même du tissu, par le jeu des fils. On les appelle parfois « tissu Jacquard ». On distingue « taffetas façonné », « velours façonné »... Parmi ces types de tissus on trouve les brocards et lamés où des fils d'or ou d'argent composent la totalité ou une partie du décor. Il existe également les damas, les matelassés, les cloqués...

Voici un aperçu exhaustif des différents types de tissu de soie que l'on peut trouver. Cependant, aujourd'hui les noms autrefois attribués exclusivement aux tissus de soie (par exemple le satin) servent à décrire des tissus faits d'autres fibres. Après cette partie dédiée aux généralités sur la soie, nous allons nous intéresser plus particulièrement à son impression qui fait l'objet de notre étude.

### 2.2. Impression de la soie par sérigraphie

L'une des méthodes d'impression sur soie est la sérigraphie du latin «sericum» (soie) et du grec «graphe» (écrire) également appelée «impression au cadre» ou «impression à la lyonnaise». Cette technique d'impression offre une palette de possibilités plus large que les autres procédés. Elle permet d'imprimer des motifs de façon répétitive avec une déformation presque imperceptible. Aujourd'hui elle est utilisée dans bien des domaines (signalétique, publicité, textile, électronique...) car elle convient à tous types de supports comme par exemple le papier, le verre, le plastique, les textiles, le bois... De plus on peut imprimer aussi bien avec de la peinture, que de l'email, du bitume, du vernis, du chocolat ou de l'encre.

Dans un premier temps nous allons nous intéresser rapidement aux origines de cette technique. Ensuite, nous décrirons le procédé d'impression par sérigraphie, pour finir par les types de colorants classiquement utilisés pour la coloration de la soie.

#### 2.2.1. Les origines de la sérigraphie

La sérigraphie découle d'une technique de base très ancienne qui n'est autre que le pochoir, déjà utilisée il y a 30 000 ans avant J-C dans les grottes de Gargas (Hautes-Pyrénées)[6]. Les artistes soufflaient de la terre colorée à l'aide d'un chalumeau en roseau autour de leur main posée sur le rocher ; celle-ci faisait ainsi office de pochoir. Plus près de nous, et cependant depuis très longtemps, les Japonais décoraient les kimonos à l'aide de pochoirs.

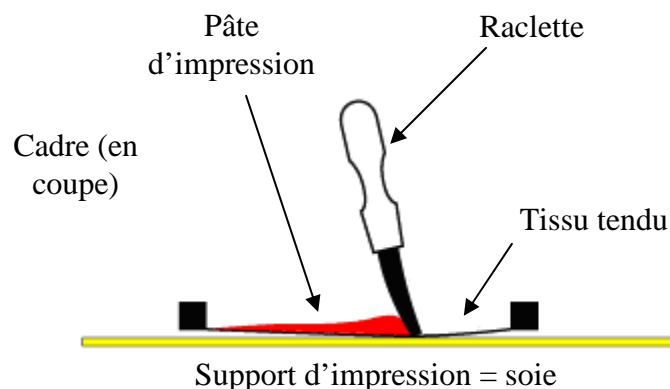
Au Moyen Age, en Europe, cette technique était très utilisée également (cartes à jouer, décorations murales, impressions de tissus...).

Le véritable premier écran de sérigraphie fut inventé au Japon par Some Ya Yu Zen vers la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle. Il s'agissait de tendre un filet composé de cheveux de femmes sur un cadre en bois et de coller sur ce filet deux feuilles de mûrier huilées (pour l'étanchéité) découpées de la même façon et collées l'une sur le dessus du filet et l'autre sur le dessous en parfait repérage. En 1850, furent inventés les premiers écrans en fils de soie tendus sur un cadre en bois. Et c'est en France, à Lyon, que fut développée de façon industrielle l'impression sérigraphique sur tissus. Dans les années 1940, des artistes américains s'emparent de cette technique, suivis par des artistes français renommés tels que Picasso, Léger, Dufy et

Braque. La sérigraphie connaîtra un fort développement pendant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale, grâce à la souplesse et la légèreté du procédé utilisable sur tous les types de supports (treillis, casques, obus, ailes d'avions...). Les Américains abandonneront leur matériel d'impression dans les surplus militaires (Stock américain) de nombreux pays à travers le monde, ce qui diffusera cette technique un peu partout et à partir des années 1950, la sérigraphie se développera d'une façon industrielle partout en Europe et aux E.U.

### 2.2.2. La sérigraphie : description de la méthode

La sérigraphie est un procédé d'impression qui utilise un écran composé d'un tissu tendu sur un cadre, traité comme un pochoir. En effet, les mailles du tissu seront obturées à certains endroits et ouvertes à d'autres, formant ainsi le motif que l'on souhaite reproduire. Sous cet écran, on pose le support destiné à recevoir l'impression ; dans notre cas, la soie. La pâte d'impression, déposée sur le dessus de l'écran, à l'intérieur du cadre, est pressée à travers les mailles ouvertes du tissu, à l'aide d'une raclette (lame de caoutchouc montée sur du bois ou du métal) que l'on déplace en appuyant sur la surface de l'écran. La pâte d'impression traverse donc les mailles ouvertes et se dépose ainsi sur le support. Ce procédé est schématisé en Figure 1 - 6.



*Figure 1 - 6 : Schéma du procédé d'impression par sérigraphie*

La Figure 1 - 7 montre des photos du déroulement de l'impression par sérigraphie. Sur la photo de gauche, on peut voir le cadre d'impression dans un rail permettant de placer convenablement celui-ci pour que l'impression se fasse au bon endroit. La photo de droite montre le raclage de la couleur à travers le cadre, à l'aide d'une raclette.



*Figure 1 - 7 : Photos du processus de sérigraphie dans le laboratoire R&D des ateliers AS*

La pâte d'impression est composée des colorants ou pigments incorporés dans un épaississant afin d'obtenir une viscosité de l'ordre de 5000 à 20000 cP. Cette épaisseur de pâte permet d'imprimer un dessin avec des bords bien nets et sans bavure (une pâte d'impression trop liquide fuse le long des fils de soie). L'épaississant utilisé peut être naturel, synthétique ou semi-synthétique et on lui ajoute souvent certains produits pour améliorer l'aspect et par conséquent l'impression. Par exemple, on peut ajouter une huile d'impression qui rend la pâte plus lisse, un agent antimousse, un conservateur...

Afin d'obtenir des couleurs plus ou moins intenses on peut faire varier le nombre de raclages. Plus on fait de passages, plus la couleur sera foncée (en coloration « classique »), et inversement. On peut ainsi obtenir tous les tons différents pour une couleur donnée.

L'impression peut être polychrome, c'est-à-dire que le dessin imprimé est composé de plusieurs couleurs différentes. Dans ce cas, il faudra prévoir un cadre par teinte composant le motif et l'impression se fera donc couleur après couleur.

Afin d'accéder à une gamme de couleur très large on utilise différents types de colorants qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 2.2.3. Types de colorants utilisés classiquement pour la coloration de la soie

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine a été obtenu par Perkin en 1856 [7]. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance...), puis de noms de minerais (vert malachite,

auramine...) Ils furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène...). Il existe différentes classes de colorants. Les colorants utilisés le plus souvent pour la soie sont les colorants acides, métallifères et réactifs, ainsi que les pigments. Nous allons les décrire brièvement dans cette partie.

- *Colorants acides* : ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.
- *Colorants métallifères* : par rapport aux colorants acides, les colorants à mordant<sup>iii</sup> présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier en lui évitant l'opération de mordantage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant le complexe métallifère au préalable au lieu de le précipiter dans la fibre postérieurement. Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co).
- *Colorants réactifs* : ils constituent la classe la plus récente de colorants et doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres par réaction avec des groupes hydroxy ou amino.
- *Pigments* : les pigments sont des molécules ou particules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné ces caractéristiques, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Ils sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur

---

<sup>iii</sup> Les colorants à mordant ne sont plus vraiment utilisés aujourd'hui. Ce terme a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après un traitement préalable de ces dernières, le mordantage, qui consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de métaux avec lesquels les colorants pouvaient former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques.

---

coloration. Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé.

Cet inventaire des colorants utilisés classiquement pour la coloration de la soie termine cette partie. Le but de cette étude étant de mettre au point de nouveaux effets optiques sur ce support, il était important d'en connaître quelques généralités sur son élaboration mais aussi sur sa coloration. Nous allons maintenant, dans une seconde partie, nous intéresser aux généralités concernant les nanoparticules métalliques, et plus particulièrement d'or qui semblent être un bon candidat de part leurs propriétés optiques particulières. Les nanoparticules métalliques ont d'ailleurs déjà été utilisées pour la coloration d'objets diverses dans le passé.

### 3. Les nanoparticules d'or

Parmi les nanoparticules métalliques, les nanoparticules de métaux nobles, et particulièrement d'or, sont les plus stables. Elles présentent des propriétés particulières qui leurs permettent d'être au cœur d'un grand nombre de thématiques actuelles.

L'or est un métal qui fascine l'homme depuis les premiers âges. Tandis que son extraction a débuté durant le 5<sup>ème</sup> millénaire avant Jésus-Christ en Bulgarie et a atteint jusqu'à 10 tonnes par an en Egypte vers 1200-1300 avant Jésus-Christ [8], l'or « soluble » est probablement apparu autour du 5<sup>ème</sup> ou 4<sup>ème</sup> siècle avant Jésus-Christ en Egypte et en Chine.

Dans l'antiquité, il était utilisé dans des buts aussi bien esthétiques que curatifs. Au Moyen-âge, les alchimistes avaient pour quête d'obtenir l'or à partir de métaux vils. Par exemple, le plus célèbre d'entre eux, Nicolas Flamel (1330-1418) [9], prétendait avoir créé la pierre philosophale censément capable de transformer le plomb en or ou de produire la panacée (élixir de longue vie, expliquant sa longévité).

Malgré l'utilisation de l'or colloïdal pour diverses applications depuis les temps anciens, ce n'est qu'en 1857 que Michael Faraday exposa ses travaux sur l'interaction de la lumière et les particules d'or colloïdales rouge rubis (Figure 1 - 8) lors d'une conférence à la Royal Society à Londres [10]. Cette synthèse utilisait un sel d'or ( $\text{NaAuCl}_4$ ) et une solution réductrice à base de phosphore dissous dans du disulfure de carbone. Faraday, premier à mentionner l'existence de ce qui sera connu sous le vocable de « nanoparticules métalliques » peut ainsi de par son observation être considéré comme l'initiateur des nanosciences. Il observa que la couleur semblait dépendre de la taille des particules mais ne put mettre en évidence cette hypothèse en raison des limitations technologiques de l'époque.



*Figure 1 - 8 : Solution colloïdale d'or de Michael Faraday [10]*

Dans une première partie nous avons décrit les techniques utilisées pour la production de la soie et son impression. Nous allons maintenant nous intéresser à l'historique sur la coloration à base de nanoparticules métalliques puisque l'objectif visé par ce travail est d'obtenir des nouveaux effets de coloration à base de nanoparticules d'or et d'argent sur la soie. Nous continuerons avec une présentation des différentes méthodes de synthèse qui existent à ce jour. Pour finir par l'étude des propriétés optiques particulières que possède ce type de particules.

### 3.1. Historique sur la coloration à base de nanoparticules métalliques

Les premiers colloïdes préparés furent certainement les dispersions de pigments utilisés dans les peintures. Ainsi le premier pigment de synthèse, le bleu égyptien (silicate double de calcium et de cuivre, utilisé il y a plus de 45 siècles), devait-il être broyé pour pouvoir ensuite recouvrir le substrat sur lequel il était appliqué. Un autre exemple historique de l'utilisation des colloïdes remonte au 4<sup>ème</sup> siècle avant Jésus-Christ avec les verres rubis dont l'origine demeure assez mystérieuse, certains la faisant remonter au 7<sup>ème</sup> siècle avant notre ère, d'après les tablettes d'argile assyriennes [11].

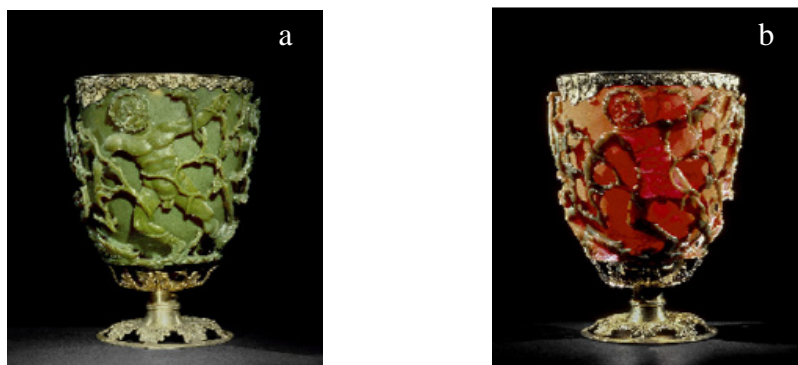
Plus tard, le « pourpre de Cassius » (1685), synthétisé à partir d'un sel d'or, fut très longtemps utilisé comme pigment lors de la fabrication de pièces d'émail et de porcelaine. Il est toujours d'actualité, comme en attestent certaines pièces de porcelaine de la Manufacture nationale de céramiques de Sèvres [12]. D'autre part, des vitraux en verre rubis, fabriqués au Moyen-âge, sont aujourd'hui encore visibles dans de nombreux monuments historiques, comme par exemple ceux de la cathédrale de Chartres. Le savoir faire permettant d'obtenir cette couleur était empirique à ces époques : il consistait à incorporer de l'or dans la pâte de verre. De nos jours encore, on utilise ce type d'approche pour colorer les flacons de parfums de luxe comme par exemple « Fahrenheit » de Christian Dior, « Deep Red » de Hugo Boss...

#### 3.1.1. Les verres rubis

L'objet le plus ancien en verre rubis connu date du 4<sup>ème</sup> siècle de notre ère. Il s'agit de la coupe de Lycurgus, conservée au British Museum. Elle apparaît verte lorsqu'elle est éclairée



de l'extérieur (lumière réfléchie) comme le montre la Figure 1 - 9 (a), et rouge (Figure 1 - 9 (b)) lorsqu'elle est illuminée de l'intérieur (lumière transmise) [13]. Ce phénomène de changement de couleur en fonction du mode d'illumination des nanoparticules adsorbées sur un substrat est très intéressant et peut s'expliquer par la résonance plasmon de surface des nanoparticules métalliques qui sera décrit plus en détail dans le paragraphe 3.3.1.1.



*Figure 1 - 9 : (a) Coupe le Lycurgus apparaissant verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie) ; (b) Coupe le Lycurgus apparaissant rouge lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur (lumière transmise)*  
[11]

Il s'est avéré au début du 20<sup>ème</sup> siècle, grâce aux travaux de Zsigmondy et Svedberg, que la coloration de ces verres rubis, ou d'autres verres, provenait d'inclusions nanométriques de métaux nobles (de l'or pour le verre rubis, de l'argent ou du cuivre pour d'autres verres) formées lors de leur fabrication. Leurs importants travaux sur l'élaboration et la caractérisation de solutions métalliques colloïdales valurent d'ailleurs les prix Nobel de chimie à Zsigmondy et Svedberg. Avant cela, les travaux de Maxwell-Garnett et de Mie ont permis d'interpréter la coloration de ces verres par leurs inclusions de métaux nobles [14,15]. Mais, ce n'est que dans les années 80 que la composition exacte des particules métalliques donnant son dichroïsme à la coupe de Lycurgus fût établie. Ces nanoparticules de 50 à 100 nm de diamètre sont en fait constituées d'un alliage de type Au-Ag avec un ratio de 3/7 massique. Elles contiennent également une faible quantité de cuivre. Cette formulation fût oubliée pendant près de 13 siècles et malgré les efforts des Vénitiens pour trouver ce secret, c'est en Bohême qu'il aurait finalement été découvert par une famille de maîtres verriers de Brandebourg. Le protocole fût alors décrit dans un livre intitulé « *Ars Vetraria Experimentalis* » édité en 1679 : de l'or massif (l'argent n'est pas présent dans cette recette, ni dans les recettes plus anciennes) est dissout dans de l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) pour être ensuite incorporé dans la pâte de verre. Parfois, de petites quantités d'étain sont ajoutées dans le mélange. L'origine de cette redécouverte est discutée.

En effet, il est dit qu'au même moment, d'autres verres rubis ont été produits par Andreas Cassius, sans doute avec la même technique.

C'est sans nul doute en Angleterre, au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, que la production de verres rubis, élaborés avec le même protocole, atteint son apogée avec des créations destinées à l'éclairage (chandeliers en verre) et à l'art de la table (vaisselle...). Les couleurs venaient alors d'une variété de teintes moins saturées, proches du rose pâle, très apprécié à cette époque. Elles étaient obtenues en diminuant la concentration en or. Les riches touristes américains aimaient ces teintes auxquelles ils ont d'ailleurs donné le nom de leur fruit favori, « *cranberry* ». Ces objets sont encore très populaires aujourd'hui, notamment pour les collectionneurs. En Italie et en Nouvelle Zélande, de petites quantités de copies sont même produites à des fins touristiques. De plus, comme nous le disions en introduction à cette partie, les verres rubis sont utilisés par les grandes marques de luxe pour décorer leurs bouteilles de parfum. Cependant, pour des raisons pratiques et financières, ce n'est qu'une fine couche de verre qui est aujourd'hui teinte de cette manière puis déposée sur du verre non coloré constituant la base. On va même jusqu'à utiliser de nouveaux alliages de semi-conducteurs comme CdSe, ZnS ou Sn dopé CdS (initialement jaune) pour obtenir les mêmes teintes à des coûts moins onéreux.

L'analyse de ces verres révèle une structure composite constituée d'inclusions d'or, et parfois de cuivre, d'une taille de quelques nanomètres, dispersées dans une matrice de verre avec une très faible concentration, aux alentours de 0,01% molaire pour les verres rubis et encore moins pour les « *cranberry* » [16]. Le protocole de Johann Kunckel montre que c'est la réduction du sel d'or (issu de la dissolution de l'or massif dans l'eau régale) dans le verre fondu qui engendre la précipitation des nanoparticules métalliques. Ce procédé est facilité par l'addition d'étain qui renforce le caractère réducteur de l'environnement. La formation des nanoparticules directement à partir du métal semble difficilement réalisable.

Nous venons de voir comment les nanoparticules métalliques ont pu être utilisées pour la coloration de verres. Il existe un autre exemple intéressant sur leur utilisation à des fins décoratives : les céramiques lustrées.

### 3.1.2. Les céramiques lustrées

Pour compléter ce panorama concernant les couleurs faites à partir de nanoparticules métalliques, il est nécessaire de mentionner les céramiques lustrées [11]. Cette technique est plus récente que les verres rubis, cependant elle est assez similaire puisqu'elle concerne la glaçure<sup>iv</sup> des céramiques qui est en fait une couche vitreuse qui garantit l'imperméabilité de l'objet et lui donne un aspect lisse et brillant. Produites d'une manière empirique et traditionnelle, ces céramiques possèdent une structure complexe leur conférant un effet optique spécial et surprenant lié à la couleur. Il s'agit d'un effet d'iridescence similaire à celui observé sur les ailes de papillons, mais avec un spectre de couleurs considérablement plus large (pour les ailes de papillon, les teintes obtenues sont à dominante bleue, avec des variations allant du pourpre au vert, tandis que pour les céramiques lustrées toute la gamme de couleurs peut être obtenue) et une luminosité exceptionnelle. Leur couleur dépend donc de l'angle d'illumination ou de l'angle d'observation. Il est à noter également que contrairement aux verres rubis, les céramiques lustrées ne contiennent que des nanoparticules métalliques à base d'argent et de cuivre, mais pas d'or contrairement à ce qu'on aurait pu imaginer vu les effets dorés observés [17].



*Figure 1 - 10 : A gauche, une petite assiette de Samarra (9ème siècle). A droite, une assiette venant de Deruta (Italie, 15ème siècle) [11]*

Les premières traces de ces effets datent du 9<sup>ème</sup> siècle et sont visibles sur des poteries irakiennes de Samarra (Figure 1 - 10), capitale du royaume des Abbassides à cette époque [18]. Cette technique d'abord développée au Moyen-Orient a atteint son apogée aux 15<sup>ème</sup> et 16<sup>ème</sup> siècles en Italie dans la région de l'Ombrie à Deruta et Gubbio (Figure 1 - 10) [19].

---

<sup>iv</sup> La glaçure, appelée aussi émail, est un enduit vitrifiable posé à la surface d'une céramique afin de la durcir, de la rendre imperméable ou de la décorer

---

La technique de lustre métallique se décompose en trois étapes. La première consiste à fabriquer la terre cuite (argile naturelle) qui va servir de support. La deuxième étape concerne le dépôt de la glaçure. La dernière étape consiste à déposer un mélange lustrant composé d'ocres, d'argiles et de composés métalliques d'argent et/ou de cuivre à l'aide d'un pinceau sur la glaçure de la céramique. L'ensemble est placé sous une atmosphère réductrice à environ 700-750°C [20]. Les ions métalliques pénètrent alors dans la glaçure où ils précipitent avec différentes tailles (10 à 50 nm) et un gradient de concentration (Figure 1 - 11) [21].

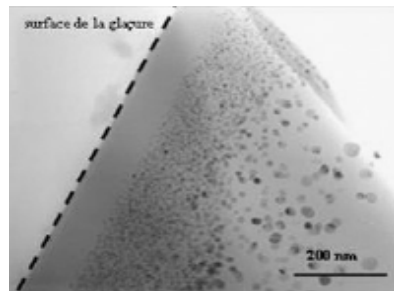


Figure 1 - 11 : Photo MET (microscopie électronique à transmission) d'une section de céramique lustrée montrant une structure multicouche [11]

L'ensemble peut être décrit comme une multicouche composée d'une base en céramique, le substrat, sur laquelle s'ajoute une couche inhomogène (grains d'Ag et/ou de Cu dans une matrice en verre avec un gradient de concentration et de taille), pour finir par une couche de verre à la surface (Figure 1 - 12) [22].

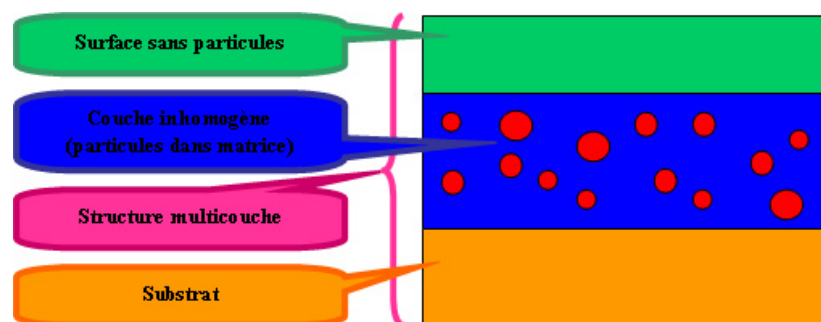
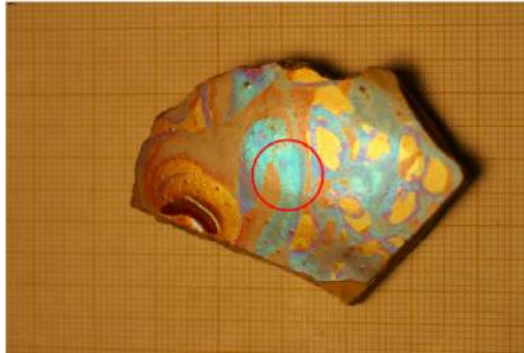


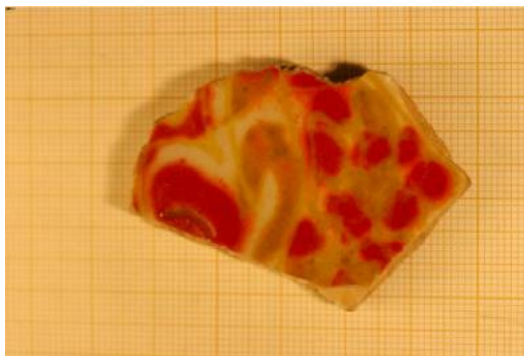
Figure 1 - 12 : Schéma de la structure multicouche d'une section de céramique lustrée : une couche de verre sans particules au dessus d'une couche inhomogène composée de particules métalliques dans une matrice de verre, le tout déposé sur un substrat (terre cuite)

Cette structure particulière est à l'origine de deux types d'effets optiques, indépendants l'un de l'autre : le premier est visible dans la direction spéculaire (Figure 1 - 13) tandis que l'autre est observé dans les autres directions (Figure 1 - 14) [23]. L'effet optique le plus remarquable des céramiques lustrées est ce changement de couleur observé entre la direction

spéculaire et les autres directions diffuses. Dans presque toutes les directions, un lustre apparaît mat et sa couleur est assez sombre, généralement rouge ou marron (Figure 1 - 14) tandis que dans la direction spéculaire, les couleurs sont vives, très brillantes et présentent un aspect métallique (Figure 1 - 13).



*Figure 1 - 13 : Couleurs réfléchies par une céramique lustrée illuminée à 45°, dans la direction spéculaire [11]*



*Figure 1 - 14 : Couleurs réfléchies par une céramique lustrée illuminée à 45°, dans le cône de diffusion [11]*

Un deuxième effet optique apparaît sur les céramiques lustrées : un changement de couleur dans la direction spéculaire lorsque l'angle d'incidence varie. Il s'agit de l'iridescence. Il semblerait que cet effet, visible dans la direction spéculaire, soit dû à la structure multicouche de ce type de céramique, tandis que les couleurs observées dans la direction diffuse émaneraient de l'effet plasmon (qui sera explicité en chapitre 3.3.1.1) et dépendraient donc directement de la composition en métal.

Après cet aperçu sur l'utilisation des nanoparticules métalliques pour leur effet de coloration original, nous allons nous intéresser à leur synthèse, et plus particulièrement à la synthèse de nanoparticules d'or qui feront l'objet de notre étude.

### 3.2. Synthèses de nanoparticules d'or

Comme nous venons de le voir, la synthèse de nanoparticules métalliques remonte à très longtemps. Ce n'est pourtant que récemment que des progrès importants ont été réalisés. Aujourd'hui il existe un grand nombre de modes de synthèses de nanoparticules métalliques. Nous n'avons pas la prétention de tous les décrire ici et c'est pourquoi nous allons nous intéresser uniquement à la description des méthodes les plus courantes de synthèses de nanoparticules d'or.

Les colloïdes peuvent être élaborés de deux manières différentes : physique (photochimie, radiolyse, thermolyse...) ou chimique (voie directe, utilisation de ligands, de polymères, de germes préalablement formés...). Les méthodes de synthèses physiques sont définies par le fait que les nanoparticules d'or sont directement générées depuis le métal massif, tandis que les méthodes chimiques utilisent des sels métalliques comme composé de départ qui subissent des étapes de réduction en solution pour créer des colloïdes.

Dans une première partie nous nous intéresserons aux mécanismes généraux impliqués lors de la synthèse de nanoparticules métalliques, et donc de nanoparticules d'or. Puis nous décrirons les principales méthodes de synthèses chimiques existant à ce jour, les méthodes de synthèse physique étant bien moins utilisées pour l'or car très coûteuses et ne nous intéressant pas pour cette étude.

#### 3.2.1. Mécanismes généraux

Cette partie est consacrée à l'énoncé de quelques définitions générales de base concernant la « nanofabrication » ou capacité à produire des structures avec des motifs variés de tailles inférieures à 100 nm [24], mais aussi à une brève description des mécanismes de nucléation et de croissance qui entrent en jeu lors de la formation de colloïdes.

##### 3.2.1.1. Définitions : méthodes « top-down » et « bottom-up »

A ce stade nous ne parlerons pas de chimie et de synthèse de nanoparticules à proprement parler mais il semble indispensable de décrire les deux techniques utilisées à ce

jour pour contrôler la matière à l'échelle nanométrique : les méthodes « top-down » et « bottom-up » (Figure 1 - 15).

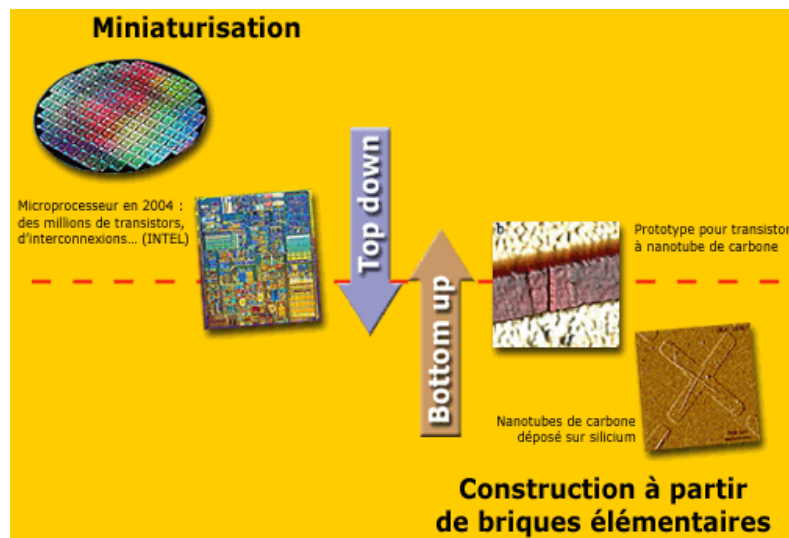


Figure 1 - 15 : Conception de nano-objets : méthodes « top-down » et « bottom-up »

- la méthode « top-down » [25], comme son nom l'indique, consiste à miniaturiser. On tente d'accéder aux échelles plus petites en utilisant des outils macroscopiques. On peut voir cette méthode comme la transcription à l'échelle nanométrique d'anciennes méthodes de fabrication comme la lithographie ou l'écriture... Les techniques permettant cela à si petite échelle sont l'écriture par faisceau électronique ou encore des techniques de lithographie utilisant des rayonnements UV ou X.

- la méthode « bottom-up », au contraire de la précédente, profite des propriétés intrinsèques des molécules à s'auto-organiser quand elles sont placées dans des conditions particulières. On cherche à disposer des briques élémentaires et à trouver le moyen de les assembler pour fabriquer des structures plus complexes.

Ces deux méthodes de fabrications de nano-objets peuvent être mises en relations avec les deux types de synthèses, physique et chimique, de nanoparticules métalliques (Figure 1 - 16). En effet, la synthèse physique revient souvent à utiliser une méthode top-down puisqu'on part du métal massif pour arriver aux nanoparticules. On procède donc à une miniaturisation. Tandis que lors d'une synthèse par voie chimique on part d'un sel métallique (ions = briques élémentaires) pour obtenir du métal sous forme de colloïdes. On fait donc appelle à une méthode dite bottom-up.

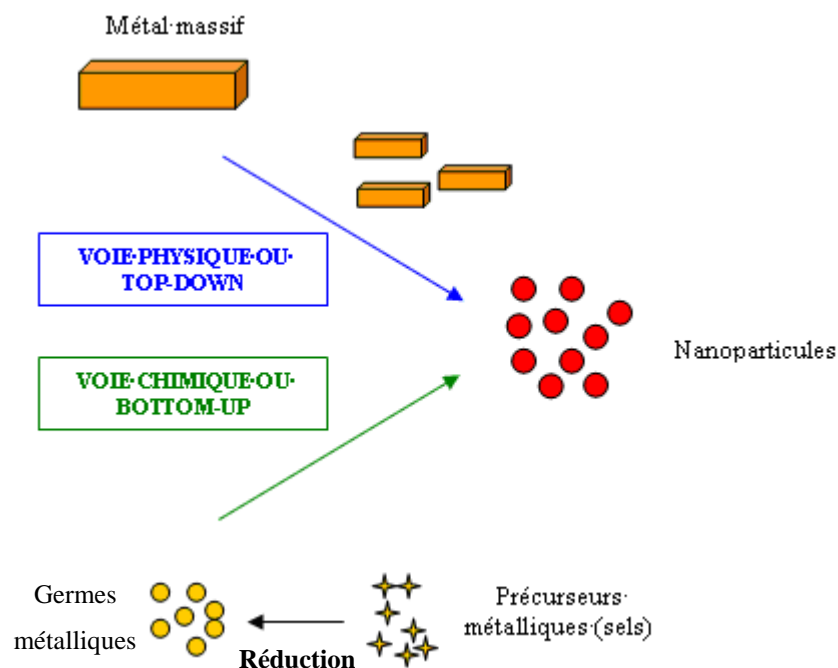


Figure 1 - 16 : Méthodes top-down et bottom-up appliquées à la synthèse de nanoparticules métalliques

### 3.2.1.2. Mécanisme de nucléation-croissance

Lors d'une transition de phase, la nouvelle phase (thermodynamiquement plus stable) apparaît au sein de la phase avec laquelle elle coexiste [26]. Cette apparition se fait dans des régions localisées de l'espace (les *nuclei*) et se produit jusqu'à la restauration de l'équilibre thermodynamique. Ce phénomène, appelé nucléation, se retrouve à la fois lors d'une transition liquide-solide (la formation de glace lorsque l'eau est refroidie sous 0°C) ou d'une transition gaz-liquide (la condensation d'une vapeur d'eau par exemple).

Nous nous intéresserons ici à la nucléation d'une phase solide (des particules) dans une solution sursaturée de solutés. La faible solubilité du soluté fait que le précipité est plus stable d'un point de vue thermodynamique. La formation de la phase stable à partir de la solution métastable va se faire via l'apparition de *nucléi* solides. Ce passage a un coût énergétique puisqu'il nécessite la création d'une interface entre le solide et le liquide. Les petits noyaux ayant un rapport surface sur volume important vont donc avoir tendance à disparaître. Seuls les noyaux atteignant un rayon critique vont survivre, le gain énergétique de la formation d'un volume donné de la phase stable étant plus important que le coût payé pour la formation de l'interface. On peut qualitativement décrire la nucléation comme la succession de plusieurs étapes (Figure 1 - 17) [27].



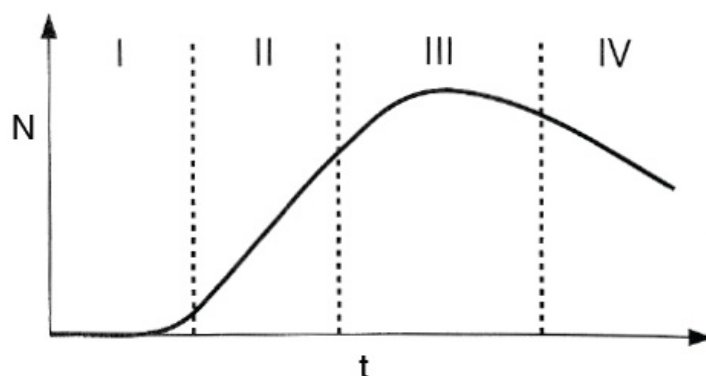


Figure 1 - 17 : Les différentes étapes de la nucléation

I – La première étape peut être dénommée étape d’incubation. La solution est alors métastable et des fluctuations de concentration apparaissent en son sein. Des petites particules apparaissent et disparaissent continuellement ;

II – pendant cette période appelée nucléation à l’état quasi stationnaire, des particules stables (c’est-à-dire dont le rayon est supérieur au rayon critique) sont produites à un taux constant ;

III – arrivé à un certain point, le taux de nucléation diminue (souvent en raison d’une diminution de sursaturation) et le nombre de particules dans le système devient constant ;

IV – enfin le taux de nucléation devient négligeable et aucune nouvelle particule n’apparaît. Cependant, de nombreuses petites particules vont disparaître au profit de la croissance de plus grosses. Le nombre de particules diminue donc. Ce phénomène est appelé le mûrissement d’Ostwald.

Tel est le mécanisme qui entre en jeu dans la synthèse de nanoparticules par voie chimique dont nous allons décrire les principales méthodes ci-dessous.

### 3.2.2. Synthèses par voie chimique

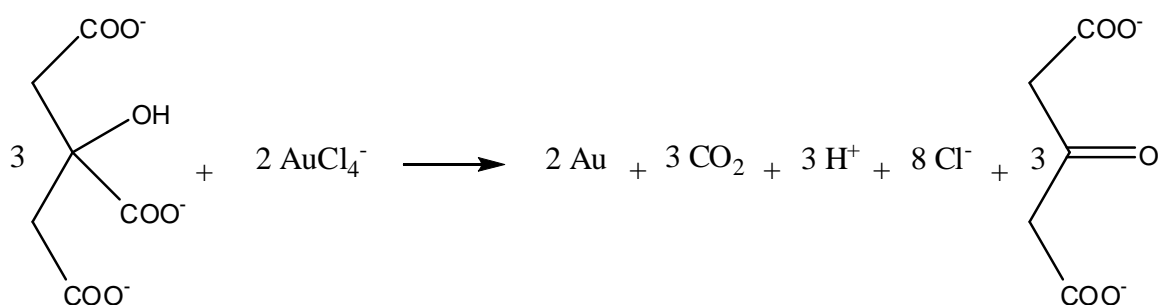
On peut distinguer deux catégories de synthèses par voie chimique. La première implique la réduction d’ions  $\text{AuCl}_4^-$  en milieu aqueux à l’aide d’un agent réducteur tel que l’hydrazine, le citrate de sodium, le borohydrure de sodium, l’hydroxylamine en présence ou non d’agents stabilisants. Une des synthèses de ce type, la plus populaire, est la réduction de sels  $\text{HAuCl}_4$  par le citrate de sodium dans l’eau. Cette synthèse a été introduite par

Turkevitch en 1951 [28]. La seconde catégorie concerne les synthèses en milieu organique. La plus populaire étant sûrement la synthèse de Brust-Schiffrin [29]. Nous discuterons plus en détails de ces deux synthèses très connues dans les parties suivantes.

### 3.2.2.1. Synthèse de nanoparticules d'or par réduction citrate – Turkevitch

Comme nous l'avons déjà dit, Faraday fut le premier à étudier la formation d'or colloïdal d'un point de vue scientifique [30]. Il utilisait alors du phosphore pour réduire les ions  $\text{AuCl}_4^-$ . Mais au cours du dernier siècle, de nombreux réducteurs plus faciles à manipuler ont été trouvés. Quelques unes des synthèses les plus pertinentes, particulièrement les plus récentes, sont mentionnées ci-dessous.

Parmi les méthodes conventionnelles de synthèses de nanoparticules par réduction de dérivés d'or (III), la plus populaire est sans doute la synthèse de Turkevich qui utilise le citrate de sodium pour réduire  $\text{HAuCl}_4$  dans l'eau [28]. La réaction est la suivante :



Elle conduit à des colloïdes d'environ 15 à 20 nm de diamètre. En plus de réduire les sels d'or, le citrate de sodium et ses produits d'oxydation (par exemple l'acétone dicarboxylate) peuvent agir comme agents protecteurs si aucun autre stabilisant n'est présent dans la solution [31,32].

En 1973, Frens a reporté dans une publication [33] ses travaux afin d'obtenir des particules de taille pré-sélectionnée (entre 16 et 147 nm) en contrôlant leur formation. Pour cela, il a proposé une méthode dans laquelle le ratio « réducteur/ $\text{HAuCl}_4$  » varie. En effet, la taille des particules dépend du taux de réducteur introduit dans le milieu réactif. Une plus grande quantité de réducteur génère des particules de plus faibles diamètres comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1 : Taille et couleur des colloïdes en fonction de la quantité de citrate ajoutée lors de la synthèse [33]

Volume solution de citrate (mL)	Diamètre particules (nm)	Couleur solution
1	16	Orange
0,75	24,5	Rouge
0,5	41	Rouge
0,3	71,5	Rouge foncé
0,21	97,5	Violet
0,16	147	Violet

Il a été montré par différents chercheurs que la qualité et la stabilité des colloïdes d'or en solutions dépendent de plusieurs facteurs à contrôler lors de la synthèse :

- la concentration des réactifs
- le mélange des réactifs
- la température
- le matériel employé
- l'eau

Concentration des réactifs : la vitesse de toute réaction chimique homogène dépend de la concentration des réactifs et de la température de travail. Ici, la réaction est différente des autres car elle est suivie par la nucléation où une partie des ions d'or tout juste transformés en atomes par la réduction du citrate capturent d'autres ions d'or encore en solution. Ce processus se poursuit tout au long de la réaction et induit au final des tailles indésirables de particules avec une forte distribution. Une concentration trop faible en réactifs résultera en une faible vitesse de réaction tandis qu'une trop forte concentration produira d'autres problèmes, comme par exemple le fait que les forces attractives entre les particules d'or provoquent une agglomération importante (impliquant une couleur non pure). Il en résultera ainsi des tailles de particules élevées avec une large distribution.

Après 1973, la procédure de synthèse développée par Frens [33] est la plus couramment utilisée pour produire des particules d'or de 40 nm de diamètre. Conformément à cette procédure, 0,5 mL d'une solution de citrate de sodium à 1% est ajouté à 50 mL d'une solution

bouillante d'acide tétrachloroaurique à 0,01%. Cette solution initialement grise, prend une couleur lavande, puis après 1 à 3 minutes vire au rouge, marquant la présence des colloïdes. Une fois ces derniers formés, ni un chauffage prolongé, ni l'addition de citrate, ne provoquera un changement de taille des particules.

Mélange des réactifs : les réactifs doivent être bien mélangés dans l'ordre pour que la nucléation ait lieu. Un mélange adéquat résulte en une concentration uniforme ainsi qu'une température homogène dans tout le milieu réactif. En effet, si la température varie d'un endroit à l'autre dans la solution, les vitesses de réaction seront trop différentes et il en résultera une forte dispersion en taille des particules.

Température : il est préconisé d'ajouter le citrate de sodium à une solution de sels d'or en ébullition et de continuer à chauffer pendant encore 15 minutes après cet ajout. La réaction est cependant terminée au bout d'environ 5 minutes et comme nous le disions auparavant, aucun changement n'intervient après ce temps.

Matériel utilisé : la verrerie utilisée doit être parfaitement propre (idéalement nettoyée à l'eau régale) pour ne pas privilégier de nucléation à base d'impuretés éventuellement présentes.

Eau : nous devons considérer avec beaucoup d'importance la qualité de l'eau utilisée pour la synthèse de nanoparticules. Idéalement nous devons utiliser de l'eau distillée pour éviter la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel.

Cette méthode de synthèse présente quelques inconvénients qu'il est important de noter. Nous avons vu en effet que sans un contrôle particulier des paramètres de synthèse elle résulte en une forte dispersion en taille des nanoparticules. Une autre méthode de synthèse, très couramment utilisée, a donc vu le jour ces dernières années afin de palier les problèmes rencontrés lors de la réduction de l'or par du citrate.

### 3.2.2.2.Synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Brust-Schiffrin

Dans les 20 dernières années, les chercheurs ont développé des dizaines de variations de synthèse d'or colloïdal, essayant de nouveaux réducteurs et agents stabilisants. Les phosphanes et les thiols ont ainsi été utilisés car ils sont de très bons agents stabilisants grâce

à leurs fortes liaisons Au-P et Au-S respectivement<sup>v</sup>. Ces molécules permettent d'isoler les nanoparticules d'or les unes des autres lors de la synthèse afin de les redisperser ensuite dans des solvants appropriés. Des phosphanes solubles dans l'eau ont ainsi été utilisés avec succès pour protéger les colloïdes d'or [34]. Par exemple,  $P(C_6H_4SO_3Na)_3$  stabilise des particules d'or de 15 à 20 nm qui peuvent être ensuite re-dispersées dans de l'eau déionisée. Outre les phosphanes, les thiols sont très utilisés car ils sont capables de stabiliser des nanoparticules d'or de toutes tailles. De plus, comme leur liaison Au-S avec l'or est plus forte que la liaison Au-P des phosphanes avec l'or, ils sont utilisés préférentiellement.

L'une des synthèses les plus populaires de ce type est sous doute la méthode de Brust-Schiffrin développée en 1994 [29]. Celle-ci a même révolutionné le domaine en moins de dix ans car elle permet l'obtention de nanoparticules possédant un grand nombre d'avantages :

- stabilité thermique
- stabilité à l'air
- contrôle de la taille
- faible dispersion de taille
- solubilisation possible en solvants organiques sans risque d'agréation
- fonctionnalisation ultérieure possible.

Les premières synthèses suivant cette méthode utilisaient des ligands thiols se fixant très fortement à l'or ; le sel d'or était ensuite réduit par le borohydrure de sodium  $NaBH_4$  (Figure 1 - 18). Suivant le ligand thiolé que l'on veut utiliser, Brust et al. ont mis au point deux synthèses : l'une monophasique [35] et l'autre biphasique [36] avec transfert de phase. Lorsque l'on augmente le rapport thiol sur or, on a tendance à diminuer la taille du cœur métallique ; l'ajout rapide du réducteur et le refroidissement de la solution mène plutôt à de plus petites nanoparticules dont la dispersion en taille est très faible.

---

<sup>v</sup> D'après la théorie HSAB (Hard and Soft Acids et Bases) les liaisons Au-P et Au-S sont des liaisons fortes car Au, P et S sont des atomes mous.

---

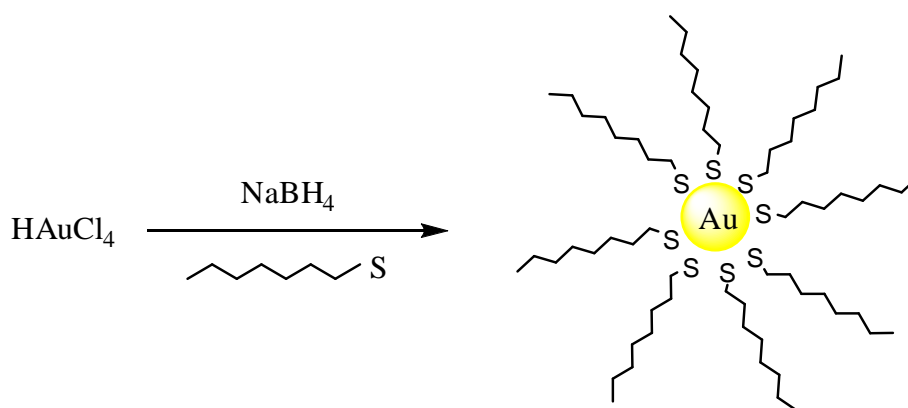


Figure 1 - 18 : Principe général de synthèse de nanoparticules par la méthode de Brust-Schiffrin [8]

Depuis ces publications, de nombreux groupes ont tenté différentes voies de synthèse en utilisant des composés soufrés différents, tels que des disulfures, des dithiols ou encore des trithiols [37].

Nous venons de décrire les deux méthodes de synthèses les plus couramment utilisées pour élaborer des nanoparticules d'or. Nous avons vu que ces voies de synthèse sont constamment revisitées afin de contrôler au mieux la taille des colloïdes, mais aussi leur forme. Pourquoi un tel objectif ? Tout simplement car les propriétés de ces nanoparticules sont très particulières et attractives de part leur dépendance avec la taille et la forme de ces dernières.

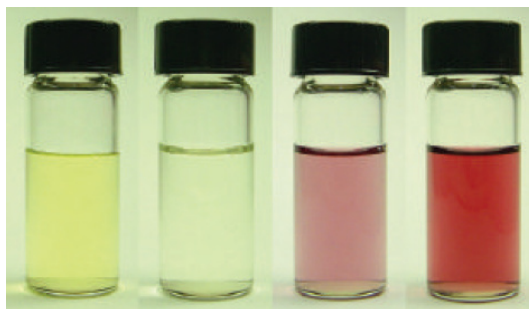
### 3.3. Propriétés optiques des nanoparticules d'or

Avant l'essor des nanotechnologies, nous avons vu que les nanoparticules étaient au cœur des préoccupations des scientifiques comme modèle de solution colloïdale. Les propriétés optiques auxquelles est consacrée cette section ont ainsi été découvertes dès les années 1900 et leurs modélisations ont stimulé de nombreux physiciens [38]. L'interaction de la lumière avec une solution colloïdale génère des phénomènes d'absorption dépendant de la nature des particules [39].

#### 3.3.1.1. Absorption de la lumière dans le visible par les nanoparticules d'or

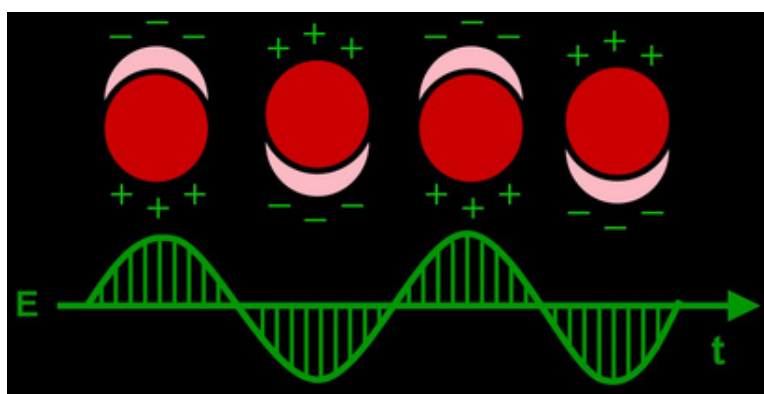
Les nanoparticules d'or ont la particularité d'apparaître colorées. En effet, les solutions de précurseurs d'or (sels d'or) avant synthèse sont de couleur jaune, tandis qu'une fois la

formation de nanoparticules effectuée, les solutions se colorent en rouge rubis intense comme le montre la Figure 1 - 19 [40]. Mais comment s'explique une telle absorption ?



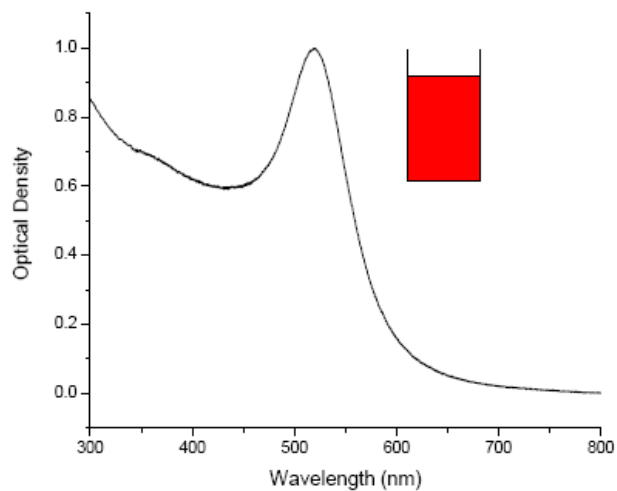
*Figure 1 - 19 : Photos montrant l'évolution de la couleur de la solution lors de la synthèse de nanoparticules d'or (on passe du jaune au rouge) [40]*

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction oscillent collectivement et en phase comme l'illustre la Figure 1 - 20 [41]. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance plasmon de surface.



*Figure 1 - 20 : Schéma de l'interaction d'un champ magnétique avec une nanoparticule métallique. Formation d'un dipôle induit qui oscille en phase [41]*

Cette résonance a lieu dans le domaine du visible pour l'or et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules due à la bande plasmon qui en résulte. Il est important de noter que pour les nanoparticules d'or la longueur d'onde correspondante est généralement de 520-530 nm (Figure 1 - 21) [44]. La position et l'allure de la bande plasmon dépendent de la nature du métal, de la taille et de la forme des particules, de la distance entre particules ainsi que des propriétés du milieu environnant.



*Figure 1 - 21 : Bande plasmon typique de nanoparticules d'or sphériques à environ 520 nm. Une telle solution présente donc une couleur rouge intense.*

Mie [15] est le premier qui a proposé une justification théorique de ce phénomène en 1908, suite aux observations de Faraday [30] et Zsigmondy [42]. La théorie de Mie repose sur un traitement d'électromagnétisme de l'interaction des électrons de conduction du métal avec le champ incident. Elle est largement utilisée, dans sa première formulation ou dans ses versions plus raffinées, pour rendre compte des propriétés optiques des nanoparticules. Nous n'en détaillerons pas ici les calculs mais mènerons plutôt une approche qualitative [39]. Les points les plus importants à retenir de cette théorie sont les suivants :



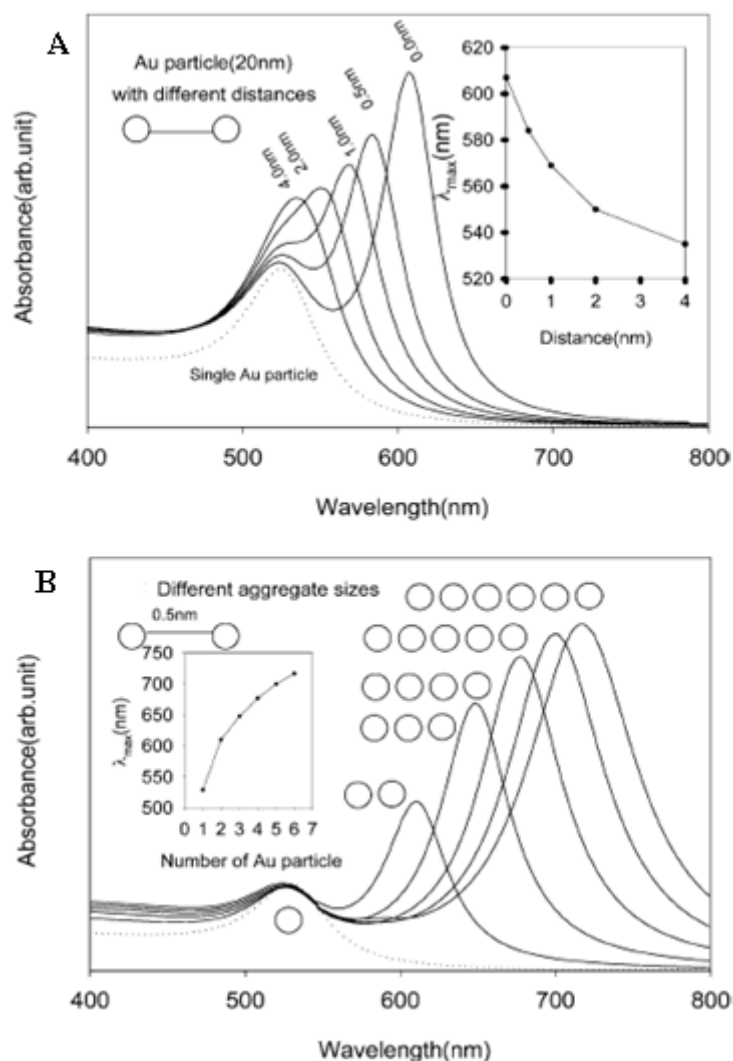


Figure 1 - 22 : Illustrations du déplacement de la bande plasmon de résonance de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre en fonction (A) de la distance entre 2 particules, (B) du nombre de nanoparticules distantes de 0,5 nm dans un modèle en deux dimensions. En pointillés se trouve le spectre d'absorption de nanoparticules isolées.

- La condition de résonance de l'oscillateur, et donc l'existence de la bande plasmon, dépend de la constante diélectrique du métal mais également de celle du milieu. Par conséquent, les nanoparticules d'or sont sensibles à toute perturbation locale de leur environnement. En particulier, à la présence d'autres nanoparticules d'or comme le montre la Figure 1 - 22 [43]. La longueur d'onde correspondant à la résonance plasmon augmente quand la distance inter-particules diminue (cas A) et ce phénomène est amplifié quand le nombre de particules proches augmente (cas B).

- La bande plasmon dépend de la taille des nanoparticules. Une manière de le justifier est de se rappeler que les électrons sont mis en mouvement lors de leur interaction avec le

champ électromagnétique, mouvement amorti par des collisions électron-électron ou électron-phonon par exemple. Mais quand le libre parcours moyen des électrons devient comparable à la taille de la particule, des collisions avec la surface contribuent à freiner ces électrons. D'où la dépendance observée. La longueur d'onde du plasmon augmente avec la taille (Figure 1 - 23) [44]. Intuitivement, quand la particule voit son diamètre augmenter, la distance entre les charges de signe opposé, créées par le déplacement du nuage électronique, augmente. Ainsi, la force de rappel de nature électrostatique diminue et la fréquence de résonance est abaissée. D'autre part, Link et El-Sayed [45] ont montré que pour des particules de moins de 20 nm de diamètre, la largeur de la bande plasmon diminue lorsque la taille des nanoparticules augmente, alors que pour des particules de plus de 20 nm de diamètre, la largeur de bande augmente en même temps que la taille des nanoparticules. Notons que pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm, la bande plasmon est large, peu intense et qu'elle disparaît pour des diamètres inférieurs à 2-3 nm.

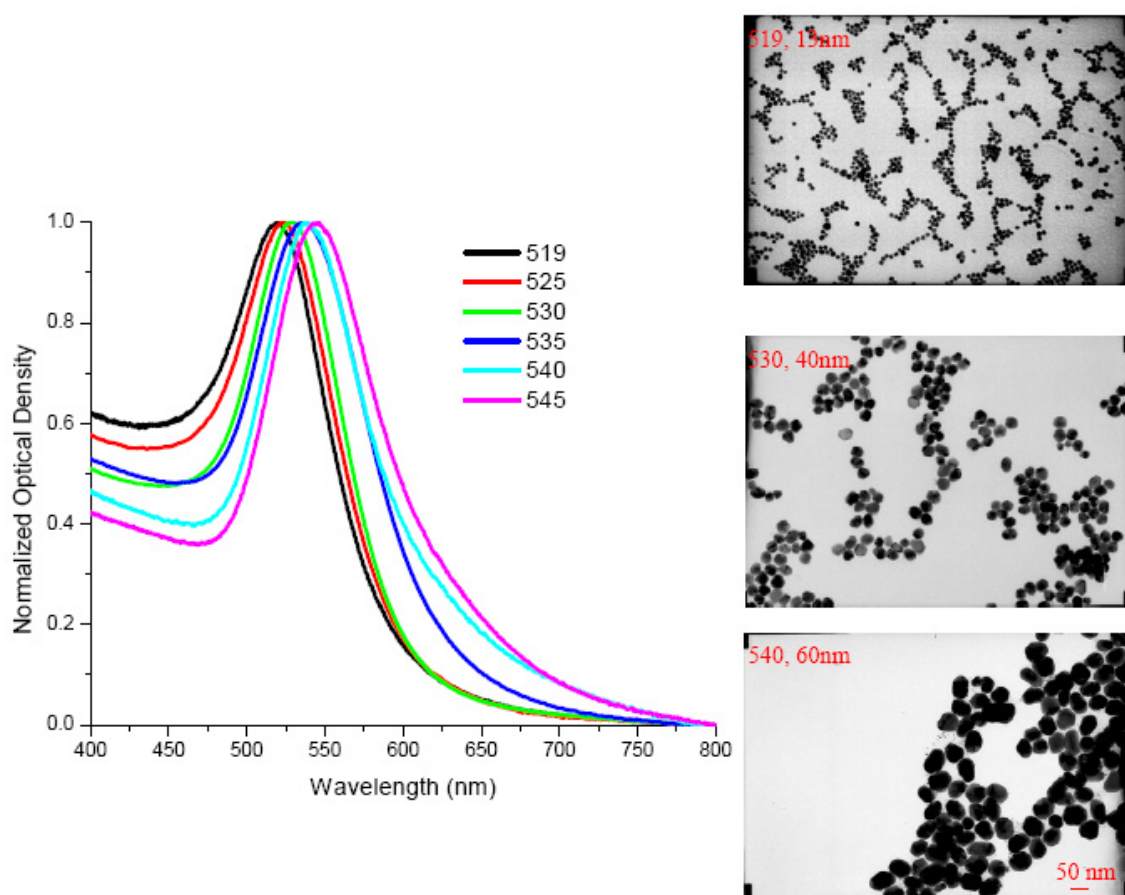


Figure 1 - 23 : Spectres d'absorption plasmon (à gauche) et image TEM (à droite) de nanoparticules d'or sphérique de différentes tailles. La longueur d'onde du plasmon dépend de la taille des nanoparticules, elle augmente avec la taille.

- La bande plasmon dépend de la forme des nanoparticules. Par exemple, lorsqu'on passe d'une nanoparticule sphérique à une nanoparticule en bâtonnet, le spectre d'absorption plasmon change également. La Figure 1 - 24 [44] montre un spectre d'absorption typique de nanobâtonnets. Au lieu d'une seule bande (cas des nanosphères comme nous venons de le voir), le spectre d'absorption de nanobâtonnets en possède deux : une bande d'absorption intense aux grandes longueurs d'onde dans le proche infrarouge due à l'oscillation longitudinale des électrons ; et une faible bande d'absorption aux petites longueurs d'onde dans le visible (aux alentours de 520 nm) due à l'oscillation transversale des électrons.

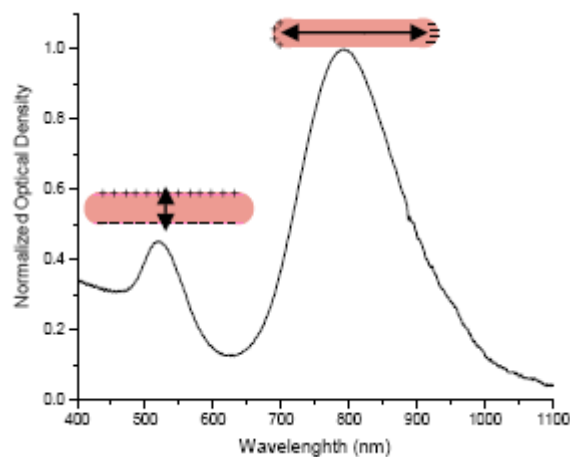


Figure 1 - 24 : Spectre d'absorption typique de nanobâtonnets

Nous pouvons donc obtenir des gammes de couleurs très intéressantes en jouant sur la composition, la taille ou la forme des nanoparticules. La Figure 1 - 25 montre des exemples de solutions colloïdales de couleurs différentes dues à des particules de tailles, de formes et de compositions différentes.

Même si ce sont les phénomènes d'absorption qui ont la plus forte contribution pour les particules de dimensions inférieures à la longueur d'onde, il se produit également un phénomène de diffusion lorsqu'elles sont illuminées par un faisceau de lumière blanche.

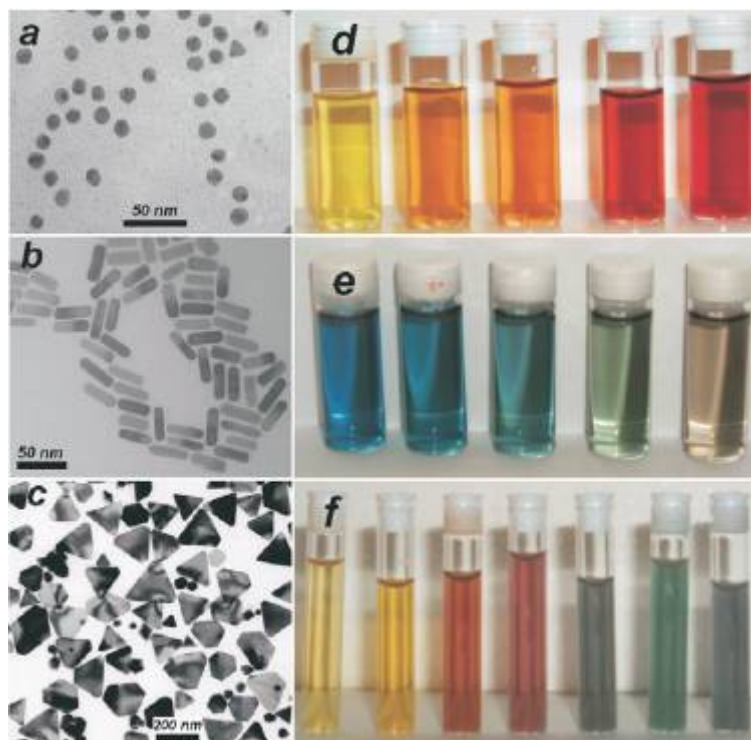


Figure 1 - 25 : A gauche : Photos TEM de nanosphères et nanobâtonnets d'or (a, b) et nanoprismes d'argent (c) ; A droite : Photos de dispersions colloïdales de nanoparticules AuAg avec augmentation de la concentration en Au (d), nanobâtonnets Au avec augmentation du facteur de forme (e), et nanoprismes Ag avec augmentation de la taille du côté (f)

La lumière diffusée par les suspensions de nanoparticules d'or est fortement colorée (Figure 1 - 26) [46].

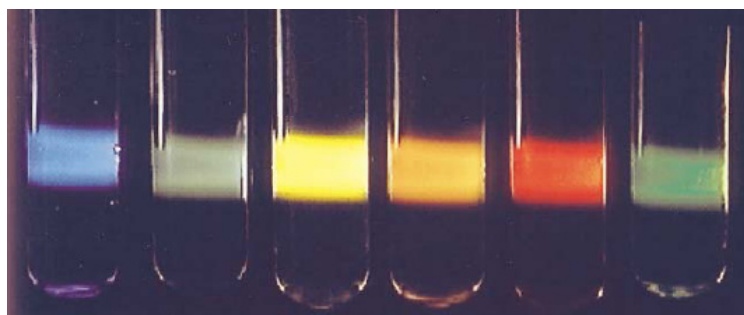


Figure 1 - 26 : Nanoparticules de différentes tailles irradiées par un faisceau de lumière blanche

Elle est sensible à leurs tailles, leurs formes et leurs compositions. La Figure 1 - 27 montre comment la lumière diffusée par des nanoparticules est différente en fonction de leurs compositions et formes [47] et la Figure 1 - 28 [48] présente des spectres de diffusion de nanobâtonnets avec différents facteurs de forme, résultant de calculs numériques.

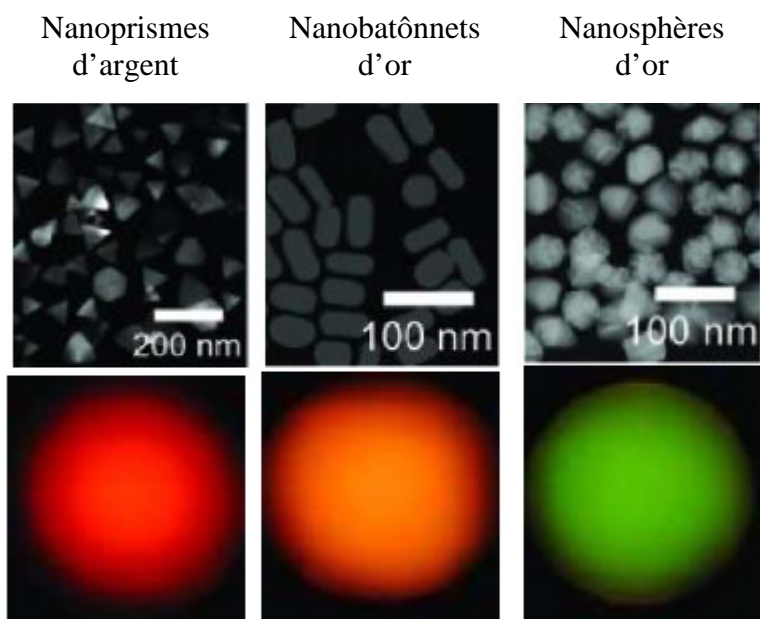


Figure 1 - 27 : Lumière diffusée par des nanoprismes d'argent, des nanobâtonnets d'or et des nanosphères d'or

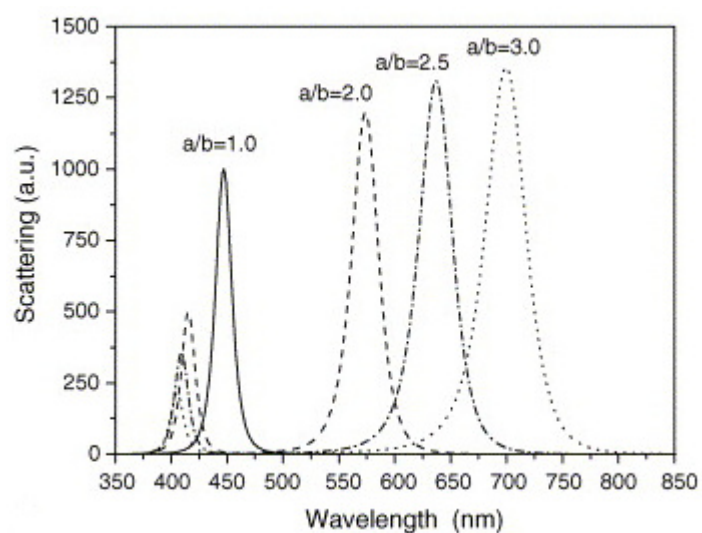


Figure 1 - 28 : Spectres de diffusion calculés pour des nanobâtonnets avec différents facteurs de forme  $a/b$  (longueur/largeur)

## 4. Les nanoparticules dans le milieu du textile

Les nanotechnologies se développent à grande vitesse dans tous les créneaux industriels. Elles sont déjà présentes aujourd'hui dans bon nombre de produits commerciaux mais elles seront aussi un moteur puissant d'innovation. Que peuvent-elles apporter au secteur du textile ?

Grâce aux propriétés particulières dues à leur taille, les nanoparticules peuvent améliorer ou apporter de nouvelles fonctionnalités aux textiles. Les buts les plus recherchés sont [49] :

- Améliorer la stabilité contre la destruction mécanique, chimique, photochimique et thermique.
- Améliorer la résistance au mouillage contre l'eau, l'huile et les salissures : cela conduit par exemple à des textiles antitaches, dits « autonettoyants ».
- Changer les propriétés d'absorption et d'émission de la région des UV vers l'infrarouge : cela permet de réaliser des textiles qui protègent des rayonnements UV.
- Améliorer la conductivité électrique, pour des effets de protection antistatique et électromagnétique.
- Immobilisation et libération contrôlée d'espèces actives pour des effets biocides, thérapeutiques et de bien être : cela conduit à des textiles avec des propriétés antibactériennes par exemple.

La fonctionnalisation de textile par des revêtements à base de nanoparticules permet donc d'accéder à un panel de propriétés particulières.

Parmi ces propriétés particulières, certaines peuvent être obtenues grâce à des nanoparticules d'or et d'argent, qui font l'objet de notre étude. Il s'agit notamment : des propriétés antibactériennes pour lesquelles il est bien connu que les nanoparticules d'argent sont de bonnes candidates ; et également des teintures sur textiles pour lesquelles une équipe de l'université de chercheurs néo-zélandais de l'université de Victoria de Wellington a fait des études sur la coloration de laine et de coton à base de nanoparticules d'or et d'argent.

Les propriétés de l'argent pour combattre les infections sont connues depuis la plus haute antiquité. Si ce métal a été un peu oublié dans le monde moderne, il connaît aujourd'hui un regain d'intérêt avec la sensibilité accrue du public aux problèmes d'hygiène en parallèle à l'apparition de micro-organismes résistants. En effet, l'argent a la capacité de détruire un large spectre de bactéries et moisissures. Sa mise en œuvre sous forme de nanoparticules ou de nanofibres en très petites quantités ne modifie pas les propriétés du textile traité. L'argent est introduit pour éviter aux vêtements les problèmes de dégradation liés aux micro-organismes, comme les odeurs de transpiration, la décoloration... Il limite aussi la prolifération des acariens dans les oreillers, les matelas ou les tapis. Il entre enfin dans la composition de textiles médicaux pour lutter contre les infections nosocomiales, provoquées par les agents pathogènes présents en milieu hospitalier [50]. Toutes les publications existantes à ce sujet ne seront pas détaillées ici car il y en a un nombre considérable. De plus, cette application ne fait pas l'objet de notre étude. Mais nous avons choisi de décrire les travaux de Hong Dong et al. qui ont mis au point une méthode pour assembler uniformément des nanoparticules d'argent à la surface du nylon 6 via des liaisons hydrogènes interfaciales [51]. Pour cela, une solution aqueuse de nanoparticules d'argent est préparée via la réduction du nitrate d'argent par le borohydrure de sodium, en présence de citrate de sodium comme agent stabilisant; les nanoparticules d'argent sont ensuite assemblées sur les fibres de nylon 6 par immersion dans cette solution de nanoparticules d'argent, avec différentes valeurs de pH. Après 3 heures d'immersion, selon le pH de la solution d'argent, le nylon prend une coloration marron foncé (pH = 3 à 6), marron clair (pH = 7) ou reste blanc (pH d'origine = 9,7). Des images TEM de ces nanoparticules d'argent greffées sur du nylon 6 (Figure 1 - 29) montrent des tailles d'environ 8 nm de diamètre, uniformément réparties sur les fibres. Le nylon 6 greffé avec des nanoparticules d'argent présente des propriétés antibactériennes que nous ne développerons pas ici.

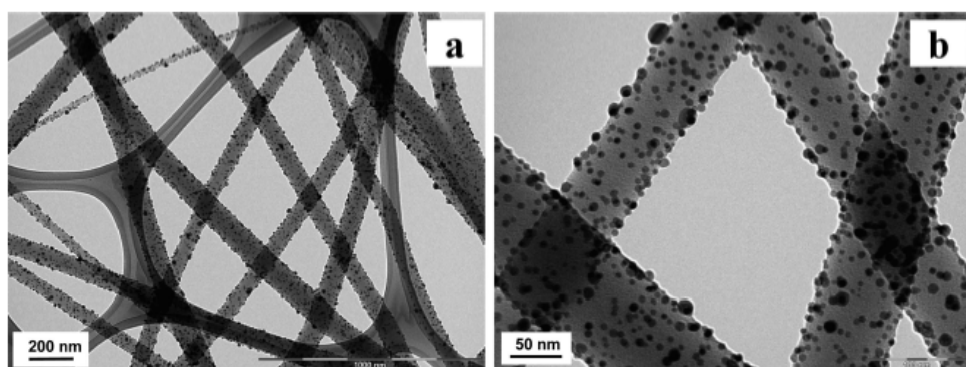


Figure 1 - 29 : Images TEM de nanoparticules d'argent sur des fibres de nylon 6 obtenues via l'immersion du nylon 6 dans une solution de nanoparticules d'argent avec un pH de 5.

La même étude a été réalisée avec des nanoparticules d'or synthétisées par la méthode de Turkevich, avec un pH ajusté à 5. Le nylon prend alors une teinte violette. Des photos TEM (Figure 1 - 30) montrent des particules un peu plus grosses que les particules d'argent, d'environ 12 nm de diamètre, uniformément réparties sur les fibres de nylon 6.

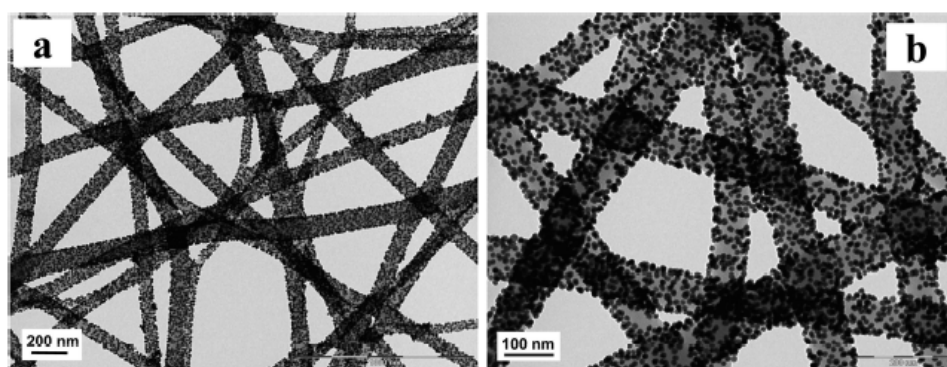


Figure 1 - 30 : Images TEM de nanoparticules d'or sur des fibres de nylon 6 obtenues via l'immersion du nylon 6 dans une solution de nanoparticules d'or avec un pH de 5.

L'or est également beaucoup utilisé en catalyse. Pour cette application, l'équipe de Hong Dong et Juan P. Hinestroza a utilisé deux méthodes dans le but de greffer des nanoparticules d'or à la surface de fibres naturelles de cellulose (coton) : la première méthode résulte de l'interaction électrostatique entre les charges positives sur la surface de la cellulose rendue cationique via le greffage d'ion ammonium, et les charges négatives des nanoparticules d'or stabilisées par du citrate de sodium ou des ions métalliques  $\text{AuCl}_4^-$  ; la seconde méthode est liée à l'adsorption d'ions métalliques négatifs  $\text{AuCl}_4^-$  sur les fibres de cellulose rendues cationiques, suivie d'une réaction de réduction in situ.



Pour la première méthode, les nanoparticules d'or sont synthétisées par la méthode de Turkevich. Un échantillon de coton est immergé dans une solution de nanoparticules d'or stabilisées par du citrate de sodium et après 24 heures il est retiré de la solution, rincé à l'eau déionisée et séché. Le coton est alors passé de blanc à une coloration violette, due à l'absorption plasmon des nanoparticules d'or accrochées à sa surface. Des images TEM montre la formation d'une ligne sombre de nanoparticules de 10 à 15 nm de diamètre autour de la fibre (Figure 1 - 31).

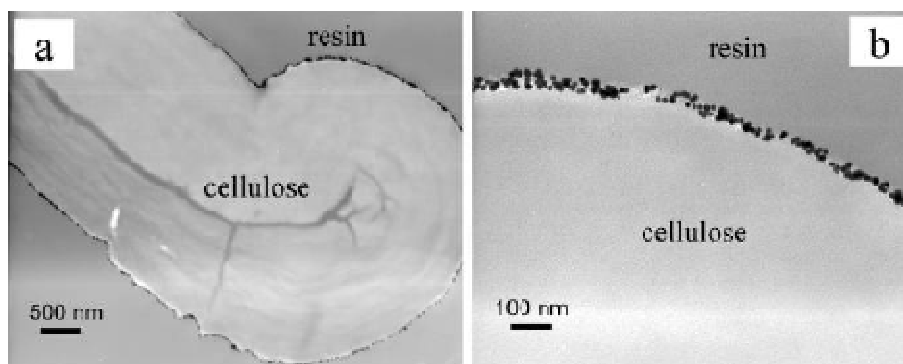


Figure 1 - 31 : Images TEM d'une fibre couverte de nanoparticules d'or par interactions électrostatiques

Pour la seconde méthode, c'est-à-dire la synthèse in situ de nanoparticules d'or sur du coton, les ions métalliques négatifs sont adsorbés sur la surface de la cellulose rendue cationique via l'immersion d'un échantillon de coton dans une solution de  $\text{NaAuCl}_4$  pendant 24 heures. Il en résulte une coloration jaune du coton, indiquant l'adsorption des ions  $\text{AuCl}_4^-$  sur la surface. Une fois rincé à l'eau déionisée, l'échantillon de coton est trempé dans une solution de  $\text{NaBH}_4$  pendant 10 minutes, pour réduire les ions métalliques. Le coton est ensuite rincé abondamment à l'eau déionisée et séché. On est alors passé du jaune au violet marron à cause de la formation d'agrégats de nanoparticules d'or sur le coton. Des images TEM montrent la formation de particules d'environ 8 à 10 nm de taille moyenne autour de la fibre avec cependant une large distribution en taille (Figure 1 - 32).

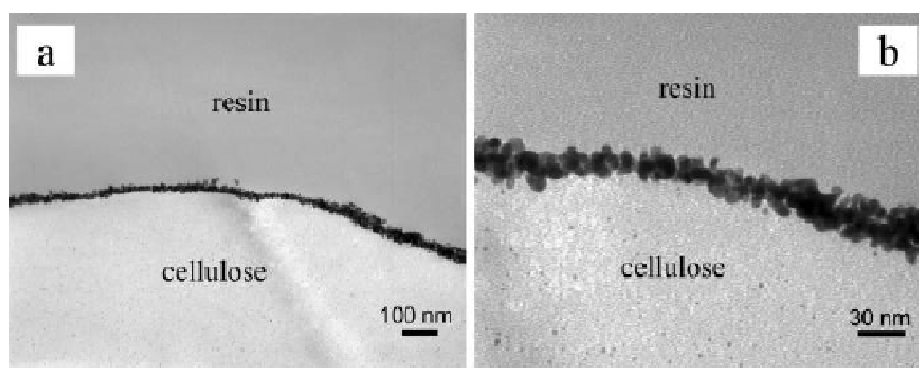


Figure 1 - 32 : Images TEM d'une fibre couverte de nanoparticules d'or par réduction *in situ*

Enfin, l'or a déjà été utilisé comme colorant pour la laine. Il s'agit des travaux réalisés par des chercheurs de Wellington [52]. En effet, ces derniers ont monté une unité pilote et produisent des fils de laine mérinos de démonstration. Les nanoparticules d'or, chimiquement liées aux fibres, servent de colorants grâce à leur résonance plasmon de surface : rouge, pour des particules de 10 à 20 nm ; violet pour les particules de 50 à 70 nm ; et bleu, pour les particules de 80 à 100 nm. Les couleurs ainsi obtenues sont inaltérables. Leur méthode est la suivante : les nanoparticules d'or sont synthétisées dans du poly(éthylénimine) pour des particules rouges et dans de la diéthylamine pour des particules bleues [53]. Un échantillon de laine Mérinos préalablement lavé avec une solution de HCl pendant 10 minutes, puis rincé à l'eau déionisée, est immergé dans les différentes solutions de nanoparticules d'or, puis rincé et séché. Les fibres de laine prennent une coloration rouge ou bleue respectivement. L'amine, agit comme réducteur et comme lien d'attache entre les nanoparticules et la laine via le soufre des acides aminés de la laine (cystéine). La photo MEB de la Figure 1 - 33 montre que les nanoparticules d'or s'accrochent préférentiellement sur les bords des cuticules de la kératine de la laine. Elles ont une taille d'environ 10 nm, avec quelques agglomérats de 50 nm.

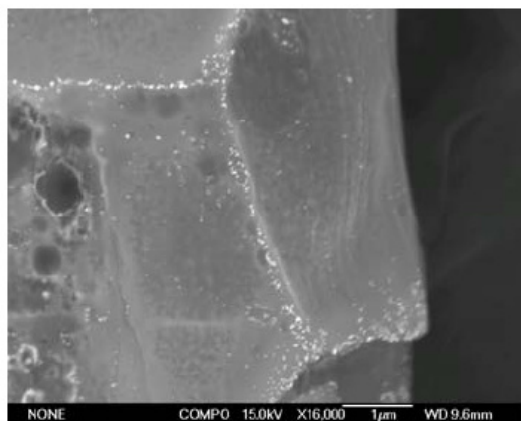


Figure 1 - 33 : Image MEB d'une fibre de laine avec des nanoparticules d'or

Cette méthode a également été appliquée sur du coton. Les résultats de coloration de la laine et du coton par cette technique sont montrés en Figure 1 - 34.



*Figure 1 - 34 : Echantillons de laine et de coton colorés par des nanoparticules d'or*

## 5. Conclusion

Cette partie a fait l'objet d'une présentation du contexte de notre étude. A savoir, quelques généralités sur la soie et les nanoparticules d'or, sur lesquelles est basé notre travail. En plus de rappeler les propriétés optiques des nanoparticules d'or qui sont à l'origine de leur coloration et qui ont axés l'idée de leur utilisation pour colorer la soie, cette partie bibliographique a permis de faire les choix qui ont orienté notre recherche. En effet, il a été montré lors d'études précédentes la possibilité de greffer des nanoparticules métalliques sur des textiles, ainsi que leur faculté particulière à colorer les dits tissus par effet plasmon. Pour l'instant, seule une étude sur la laine a été réalisée dans un unique but esthétique de coloration. Il s'agit des travaux d'une équipe de chercheurs de Wellington qui ont en effet démontré que le greffage de nanoparticules d'or, mais aussi d'argent, sur la laine était possible et avait la faculté de la colorer, en lui prodiguant accessoirement des propriétés particulières de solidité des colorants à l'exposition à la lumière ou au lavage. Forts des résultats obtenus par cette équipe de chercheurs, le but de notre travail a prit son sens puisqu'il consiste à utiliser l'effet plasmon des nanoparticules métalliques pour la coloration de la soie.

---

## 6. Références

---

- [1] Léo Vignon, **La soie au point de vue scientifique et industriel** (1890)
- [2] Thèse de Anne Martel, Université Joseph Fournier – Grenoble 1 (2008)
- [3] J.J. Boucher, **Arts et techniques de la soie** (1996)
- [4] K. Veda, I. Nagai, M. Horikomi, *Science publishers* (1997)
- [5] Serge Renoud, **Cours complet de sérigraphie**
- [6] Michel Caza, **Les Techniques de la sérigraphie** (1977)
- [7] Jean-Jacques Donzé, *Techniques de l'ingénieur*, K 350
- [8] M.C. Daniel, D. Astruc, *Chem.Rev.*, 104, 293 (2004)
- [9] N. Flamel, **Livre des Laveures**, (1414)
- [10] D. Thompson, *Gold Bulletin*, 40(4), 267 (2007)
- [11] J. Lafait, S. Berthier, C. Andraud, V. Reillon, J. Boulenguez, *C.R. Physique*, 10, 649-659 (2009)
- [12] O. Dargaud, et al., *Gold Bulletin*, 40(4), 283 (2007)
- [13] I. Freestone, et al., *Gold Bulletin*, 40(4), 270 (2007)
- [14] J.C. Maxwell Garnett, Philosophical transaction of the Royal Society of London, Série B 203, 385 (1904)
- [15] G. Mie, *Annalen der Physik*, 25(3), 377 (1908)
- [16] M. Eichelbaum, et al., *Gold Bulletin*, 40(4), 278 (2007)
- [17] J. Molera, M. Mesquida, J. Pérez-Arantegui, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, *Archeometry*, 43, 455-460 (2001)
- [18] T. Pradell, et al., *J. Arch. Sci.*, 35, 1201-1215 (2008)
- [19] G. Padeletti, et al., *Appl. Phys. A*, 83, 465-483 (2006)

- [20] J.P. Malins, K.H. Tonge, *Thermochim. Acta* 340-341, 395-405 (1999)
- [21] A. Polvorinos, J. Castaing, M. Aucouturier, *Nucl. Instrum. Methods B*, 249, 596-600 (2006)
- [22] S. Berthier, et al., *Appl. Phys. A*, 83, 573-579 (2006)
- [23] V. Reillon, S. Berthier, *Appl. Phys. A*, 83, 257-265 (2006)
- [24] J.V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Science*, 437, 671 (2005)
- [25] Thèse de François Lux, Université de Lyon – ENS (2007)
- [26] Thèse de Benjamin Abécassis, CEA/Ecole Polytechnique (2006)
- [27] R. Balluffi, S. Allen, W. Carter, **Kinetics of Materials** (Wiley, 2005)
- [28] J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J. Hillier, *The Faraday Society*, 11, 55-75 (1951)
- [29] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Commun.*, 801 (1994)
- [30] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 147, 145 (1857)
- [31] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9533 (1999)
- [32] S. Link, Z. L. Wang, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3529 (1999)
- [33] G. Frens, *Nature : Phys. Sci.*, 241, 20 (1973)
- [34] G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 780 (1989)
- [35] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1655 (1995)
- [36] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801 (1994)
- [37] C. Alric et al., *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5908-5915 (2008)
- [38] V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, *Materials Science and Engineering R* (2009), accepted manuscript
- [39] Thèse de Emilie Brun, Université Paris XI – Orsay (2009)

- [40] Thathan Premkumar, Dongsik Kim, Kyungjae Lee, Kurt E. Geckeler, *Gold Bulletin*, 40(4), 321 (2007)
- [41] Luis M. Liz-Marzan, *Materials today* (Février 2004)
- [42] R. Zsigmondy, **The chemistry of colloids** (Wiley, 1917)
- [43] Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J.H.T. Luong, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, 108, 4046-4052 (2004)
- [44] Thèse de Xiaohua Huang, Georgia Institute of Technology (2006)
- [45] S. Link, M.A. El-sayed, *J. Phys.Chem. B*, 103, 8410 (1999)
- [46] J. Yguerabide, E.E. Yguerabide, *Anal. Biochem.*, 262, 137 (1998)
- [47] Freemantle, *M.Science*, 79(49), 10 (2001)
- [48] J. Zhua, L. Huang, J. Zhao, Y. Wang, Y. Zhao, L. Hao, Y. Lu, *Materials Science and Engineering B*, 121, 199 (2005)
- [49] Boris Mahltig, Helfried Haufe, Horst Böttcher, *J. Mater. Chem.*, 15, 4385-4398 (2005)
- [50] H. Mucha, D. Höfer, S. Assfalg, M. Swerev, *Melliand Textilber.*, 82, 238-243 (2002)
- [51] Hong Dong, Dong Wang, Gang Sun, Juan P. Hinestroza, *Chem. Mater.* , 20, 6627-6632 (2008)
- [52] Michael J. Richardson, James H. Johnston, *Journal of colloid and Interface Science*, 310, 425-430 (2007)
- [53] Michael J. Richardson, James H. Johnston, Thomas Borrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2618-2623 (2006)

---

## CHAPITRE 2 : SYNTHÈSES DE NANOPARTICULES D'OR POUR LA COLORATION DE LA SOIE

---





## 1. Introduction

Nous venons de voir dans le chapitre précédent qu'il y a plusieurs siècles les nanoparticules d'or étaient utilisées pour la coloration de différents types de supports tels que des vitraux de cathédrales ou des céramiques. Nous avons également montré qu'elles ont déjà été étudiées dans le milieu du textile pour leur couleur, surtout sur de la laine. Ces différentes applications utilisant la coloration engendrée par les nanoparticules d'or constituent le point de départ de notre projet.

Notre étude s'inscrit dans cette thématique de coloration par les nanoparticules d'or, puisque notre but est de colorer la soie, uniquement à base de nanoparticules d'or. Ce travail s'est décliné en différents objectifs. Le premier est l'obtention d'une coloration rouge intense, couleur des colloïdes d'or en solution. Le second objectif, le plus important, concerne le développement d'effets de couleur innovants sur la soie, se basant sur les propriétés optiques particulières des nanoparticules d'or que nous avons décrites dans le chapitre précédent. D'autre part, outre la coloration, les nanoparticules d'or pourraient éventuellement prodiguer des propriétés particulières aux colorations qui, lorsqu'elles sont à base de colorants classiques, ne sont pas très solides à la lumière et aux différentes attaques chimiques. Un autre de nos objectifs sera donc de vérifier la résistance des colorations à base de nanoparticules d'or aux attaques physico-chimiques. Enfin, il est important de préciser que le cahier des charges est assez dense puisque certains impératifs devront être respectés afin que nos protocoles d'incorporation de nanoparticules n'altèrent pas le touché délicat de la soie et restent en accord avec le processus industriel de coloration de la soie déjà existant.

Pour cela, trois types d'approches seront étudiées, pour lesquelles nous avons modifié le mode de synthèse des nanoparticules. La première approche consistera en la synthèse de nanoparticules d'or par une méthode classique de réduction par du citrate de sodium ou un autre réducteur, puis incorporation des pigments ainsi obtenus sur la soie. La seconde approche que nous étudierons est la réduction in-situ de nanoparticules d'or sur la soie avec l'intervention d'un réducteur en superposition. Et enfin, la troisième approche qui consistera à réduire des nanoparticules d'or in-situ sur la soie, sans intervention d'un réducteur supplémentaire.

## 2. Synthèse préalable de nanoparticules d'or, puis incorporation sur soie

Nous avons synthétisé des nanoparticules d'or afin de les déposer sur de la soie pour obtenir une coloration suffisamment intense du support. La synthèse des nanoparticules par réduction citrate est effectuée préalablement au laboratoire, puis l'impression sur soie est réalisée directement dans les ateliers AS<sup>i</sup> afin de suivre le protocole industriel classique d'impression.

### 2.1. Description du procédé

Le procédé se déroule en différentes étapes comme le décrit la Figure 2 - 1 et a pour but de synthétiser des nanoparticules d'or afin d'obtenir des pigments colorés, puis de les imprimer sur de la soie. La première étape qui consiste en la synthèse des nanoparticules d'or par réduction citrate se déroule au laboratoire. La seconde étape, c'est-à-dire l'impression sur soie s'effectue au laboratoire de recherche et développement des ateliers AS. Quant aux étapes suivantes qui sont : le fixage et le lavage des échantillons, elles se déroulent directement sur la chaîne de production. Enfin, quelques essais de qualité classiquement réalisés sur des produits issus de la chaîne de production sont effectués sur nos échantillons.

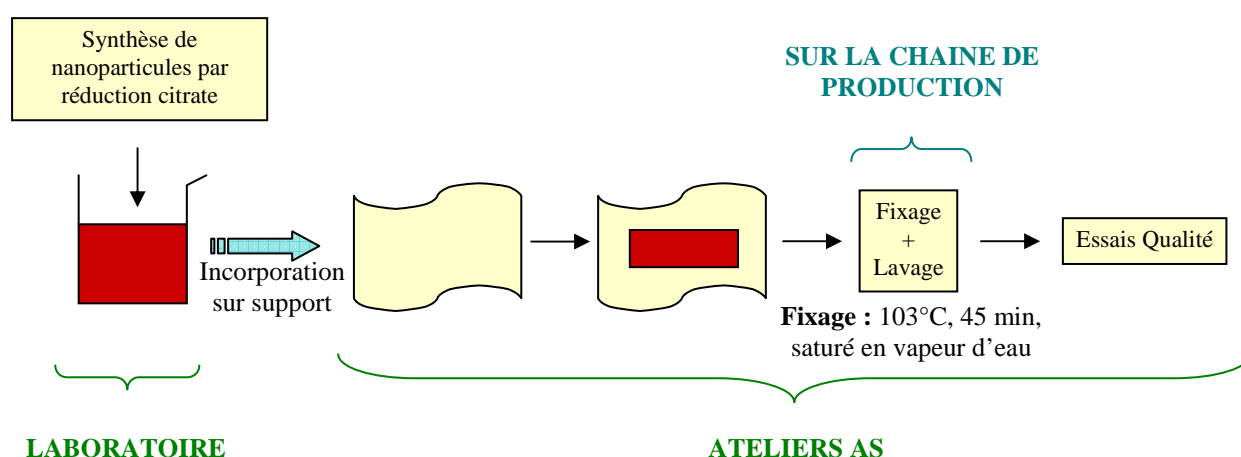


Figure 2 - 1 : Schéma du principe de synthèse préalable des nanoparticules d'or, puis incorporation sur soie

---

<sup>i</sup> Ateliers AS : société d'impression sur étoffe et d'ennoblissement textiles, située à Pierre Bénite (69310)

---

Rentrons plus en détails dans la description des différentes étapes du processus :

- La première étape, se déroulant au laboratoire, consiste donc en la synthèse par réduction citrate des nanoparticules d'or. Les généralités sur ce type de synthèses ont été décrites dans le paragraphe 3.2.2.1. du chapitre 1. Elle se déroule de la manière suivante : 1 équivalent (soit 40 mg) de citrate de sodium dihydraté est dissout dans 20 mL d'eau et chauffé à 60°C sous agitation modérée. Dans un ballon bicol, 2 équivalents (10 mg) de chlorure d'or de formule  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 80 mL d'eau et chauffés à 60°C également, sous agitation modérée. Une fois les deux solutions arrivées à la bonne température, la solution de citrate de sodium est versée dans la solution de chlorure d'or, toujours sous agitation modérée, et le chauffage à 60°C est maintenu pendant une heure environ, puis ajusté à 100°C pendant un quart d'heure. On obtient ainsi une solution colloïdale de nanoparticules d'or d'un rouge rubis intense.
- Une fois ces particules d'or synthétisées, elles vont être imprimées sur la soie par sérigraphie (cf. paragraphe 2.2.2 du chapitre 1), ce qui consiste en la seconde étape du processus. Pour cela les particules sont incorporées dans un épaississant textile afin d'atteindre une viscosité de pâte d'impression de l'ordre de 10000 cP. L'épaississant que nous avons utilisé ici est un épaississant semi-synthétique, l'«alcoprint RD.HT» que l'on dénommera RD.HT dans la suite. Il s'agit d'un copolymère acrylique dispersé dans un hydrocarbure aliphatique.
- Une fois imprimée, la soie est envoyée sur la chaîne de production où elle va subir les étapes de fixage et de lavage. Le fixage s'effectue dans une grande étuve saturée en vapeur d'eau à environ 103°C. Le séjour de la soie dans cette enceinte est d'environ 45 minutes. En sortie, la soie est lavée en machine, puis séchée.
- Elle peut alors subir tous les tests qualité possibles : solidités à la lumière artificielle, aux frottements, à l'eau, à la sueur alcaline et acide, au nettoyage à sec...

Les avantages de cette méthode sont que nous obtenons des pigments que l'on peut directement incorporer sur la soie par impression. Ces pigments sont stables en solution colloïdale et peuvent donc être conservés quelques mois sans risque de désaltération, ce qui est un atout considérable sur une chaîne de production. Cependant, le problème majeur de ce processus est l'obtention de couleurs suffisamment intenses pour colorer la soie avec de belles couleurs. Pour cela il faut synthétiser les nanoparticules d'or avec des concentrations très élevées, ce qui implique un fort risque d'agglomération de celles-ci et donc l'altération de la

couleur. Différents paramètres ont donc été optimisés au cours de cette étude afin d'essayer de palier ce problème.

### 2.2. Optimisations des paramètres de synthèse

Nous avons fait évoluer différents paramètres de synthèse au cours de ce travail afin de se rapprocher de l'objectif visé, c'est-à-dire une coloration intense de la soie via des nanoparticules d'or.

#### 2.2.1. Concentration des sels métalliques

Le premier paramètre que nous avons jugé utile de faire varier est la concentration en sels métalliques. En effet, afin d'obtenir des colorations intenses de pâtes d'impression, la concentration en chlorure d'or que nous avons l'habitude d'utiliser pour une réduction par du citrate de sodium, de l'ordre de  $2,76 \cdot 10^{-4}$  M, n'est pas suffisante. Elle aboutit en effet à une coloration rose très pâle une fois les nanoparticules incorporées dans l'épaississant (due à l'aspect initial blanc de ce dernier). Nous avons donc voulu tester des concentrations plus élevées. La synthèse de nanoparticules d'or avec des fortes concentrations est connue pour être difficile car les particules s'agglomèrent entre elles du fait que les forces attractives entre les particules d'or deviennent plus fortes que la capacité du citrate à les réduire [1]. On obtient alors des solutions avec des tailles de particules élevées et inhomogènes qui ne sont pas stables dans le temps (les particules finissent par sédimenter).

Nous avons donc envisagé de synthétiser des nanoparticules d'or avec notre concentration habituelle ( $2,76 \cdot 10^{-4}$  M) pour ensuite les reconcentrer afin d'accéder à des concentrations plus importantes. Pour cela une solution à la concentration désirée a été synthétisée dans l'eau puis nous l'avons évaporée petit à petit à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'en étudier l'évolution en fonction de la concentration. Le gradient de concentration (rapport  $c/c_0$ ) a été déterminé à chaque étape en évaluant, par pesée, le volume d'eau évaporé et en recalculant ainsi la nouvelle concentration en particules. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 2 - 1.

Tableau 2 - 1 : Etude de l'évolution d'une solution d'or/citrate en fonction de la concentration en or

N° de solution	c/c <sub>0</sub>	Aspect - Remarques
1	1	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
2	1,3	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
3	2,4	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
4	4,8	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
5	6,2	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
6	10,7	Solution rouge - Pas de dépôt sur le ballon
7	14,3	Solution rouge - Verre du ballon tâché de violet mais pas de frittage entre les particules
8	19,5	Solution violette - Petits agglomérats à peine visibles
9	28	Solution marron un peu visqueuse - Frittage évident, présence de petits agglomérats
10	39	Solution marron encore plus visqueuse
11	290	Mélange gris marron - Présence de gros agglomérats

Qualitativement, on observe une augmentation de la viscosité du milieu qui résulte de la présence du même nombre de particules dans un volume de solvant décroissant. D'autre part, à partir de la solution 8, l'observation à l'œil nu des premiers signes de frittage entre particules, probablement dû à la forte concentration des particules mais aussi au chauffage de celles-ci, traduit la présence d'agglomérats à l'échelle micrométrique. Des mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées sur nos différentes solutions afin de mettre en évidence ce qui a été observé à l'œil, c'est-à-dire l'agglomération progressive de nos particules lorsque la concentration en or augmente. En effet, la bande d'absorption plasmon d'une solution colloïdale dépend, comme nous l'avons expliqué précédemment, de la taille et de la forme des nanoparticules en suspension. Plus le pic d'absorption sera fin, plus la solution sera homogène en taille et en forme de particules. Les résultats de cette analyse, présentés en Figure 2 - 2, nous montre que jusqu'à une concentration 6 fois plus élevée que la concentration classique, la qualité des particules ne change pas significativement. En effet, les différentes solutions présentent des spectres d'absorption similaires (seuls les spectres d'absorption des concentrations x 1 et x 6 sont représentés en noir et gris respectivement). Par contre, à partir d'une concentration dix fois plus importante (représenté en rouge), un pic plus large se forme, traduisant une évolution de la morphologie de nos particules : les particules se sont agglomérées car trop proches les unes des autres dans la solution. Plus la concentration

augmente, plus cette tendance s'accroît, avec une perte d'intensité du signal, s'ajoutant à un élargissement du pic d'absorption de plus en plus important (spectres bleu et vert).

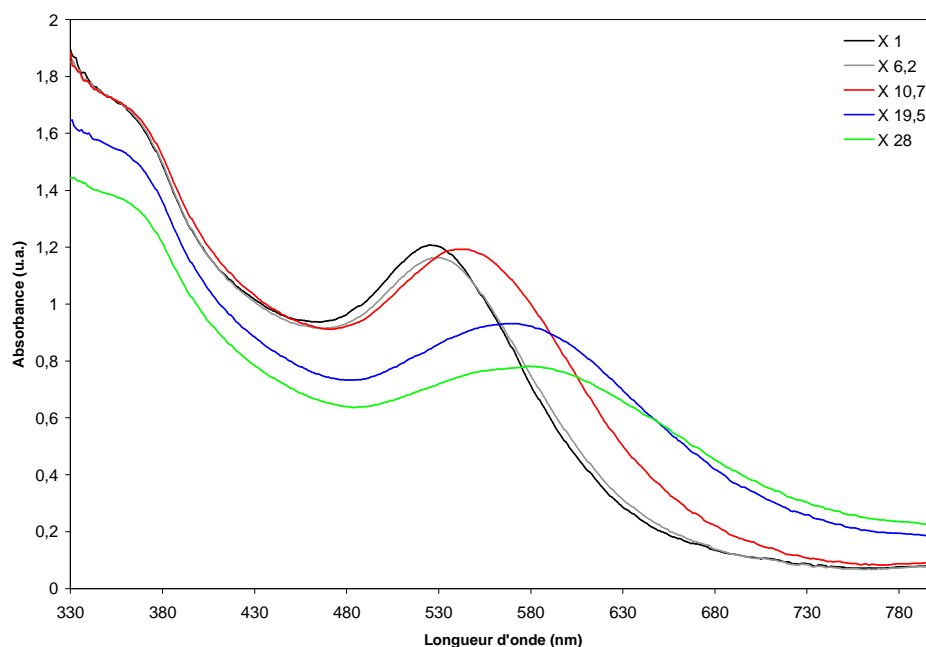


Figure 2 - 2 : Spectres d'absorption des solutions 1 à 11

A l'œil, en ce qui concerne la stabilité des solutions au cours du temps nous avons pu remarquer qu'au bout de deux semaines, les solutions concentrées 20 fois et plus ont précipité. Cependant nous pouvons émettre l'hypothèse, à la vue des spectres d'absorption, que seules les solutions concentrées jusqu'à 6 fois sont réellement stables et donc exploitables pour une industrialisation. De telles concentrations ne sont néanmoins pas encore suffisantes pour atteindre une coloration intense de la soie. Une nouvelle idée a donc été de travailler en milieu visqueux afin de diminuer les interactions entre les particules, et ainsi de minimiser la formation d'agglomérats.

### 2.2.2. Nomenclature

Avant de passer à l'étude des autres paramètres de synthèse que nous avons fait évoluer au cours de notre étude, un petit aparté sur la dénomination de nos échantillons est nécessaire pour une bonne compréhension de la suite de ce manuscrit. Nos échantillons seront identifiés par leurs compositions (par exemple Au pour des échantillons à base de sel d'or seul, AuAg

pour des échantillons à base d'un mélange de sels d'or et d'argent), suivies de leurs concentrations en fonction de notre synthèse or-citrate classique (Au x 1 correspond à une concentration de l'ordre de  $2,76 \cdot 10^{-4}$  M en sel d'or et Au x 100 correspondra donc à une concentration en sel d'or de 0,0276 M et ainsi de suite...). Pour les échantillons de type AuAg, on indiquera également entre parenthèses le rapport molaire « % sel d'or / % sel d'argent » (par exemple AuAg(95/5) signifie qu'il s'agit d'un échantillon avec 95% molaire de sel d'or et 5% molaire de sel d'argent). (Fiche Mémo en marque page).

### 2.2.3. Viscosité du milieu

Afin de palier l'agglomération des nanoparticules d'or lorsque leur concentration est élevée, une des pistes suivies a été de synthétiser ces particules directement avec de fortes concentrations, mais en milieu visqueux. La viscosité isolant en quelque sorte les particules les unes des autres et les empêchant ainsi de se rencontrer et donc de s'agglomérer.

Pour augmenter la viscosité du milieu de synthèse nous avons décidé d'utiliser directement les produits utilisés par les industriels lors de leur processus de fabrication. Le RD.HT, avec une viscosité d'environ 20 000 cP, est un épaississant textile couramment utilisé pour les impressions textiles. Il semble être un bon candidat pour notre étude.

Plusieurs expériences ont donc été effectuées au laboratoire. Quatre synthèses or/citrate avec des concentrations différentes ont été réalisées dans le RD.HT afin d'obtenir des échantillons de type : Au x 1,5, Au x 20, Au x 50 et Au x 150. Pour cela, 5 g de RD.HT sont mélangés à 100 mL d'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte bien homogène qui servira de base pour notre synthèse. Puis la solution de sel d'or est préparée et ajoutée à la solution de RD.HT à froid et homogénéisée afin d'obtenir une pâte visqueuse de couleur jaune, contenant nos sels d'or prêts à être réduits par la solution de citrate de sodium qui est quant à elle préparée classiquement dans l'eau. La pâte de sels d'or dans le RD.HT et la solution de citrate de sodium sont alors chauffées à 60°C sous agitation vigoureuse, à cause de la viscosité, puis la solution de citrate de sodium est ajoutée rapidement à la pâte de sels d'or qui sont ainsi réduits progressivement. On obtient alors des pâtes violettes avec des nuances en fonction de la concentration : plus la concentration est élevée, plus les pâtes finales sont foncées.

Nous avons mesuré les spectres d'absorption de ces différentes solutions par spectrométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés en Figure 2 - 3 (la solution



de type Au x 1,5 ne présente pas de pic d'absorption bien défini, nous ne l'avons donc pas représenté ici). Nous pouvons constater la présence d'une seule bande d'absorption par échantillon sur ces spectres, ce qui montre la formation de particules sphériques. D'autre part, le maximum d'absorption des différents spectres ne varie pas en fonction de la concentration (541 nm) ce qui signifie que nous avons bien synthétisé des nanoparticules d'or de même taille environ, puisque la position du maximum d'absorption des spectres est dépendante de la taille des particules [2]. Nous pouvons également vérifier que plus la concentration augmente, plus le pic d'absorption est intense. On a bien une coloration de plus en plus intense lorsque la concentration en nanoparticules d'or augmente.

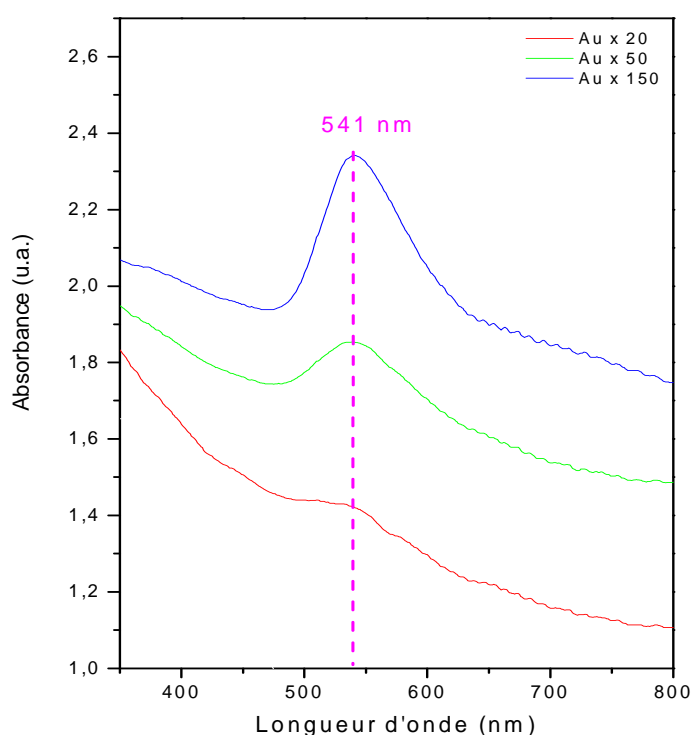


Figure 2 - 3 : Comparaison des spectres d'absorption de solutions de concentrations Au x 20, Au x 50 et Au x 150

Pour la suite de notre étude nous nous sommes accordés sur le fait qu'une concentration Au x 50 devrait être suffisante pour obtenir une coloration raisonnablement intense de la soie puisqu'elle colore la soie d'un violet vif. Une trop forte concentration donne une couleur trop foncée, tirant même vers le noir (Au x 150 par exemple). Cette concentration en sel d'or fixée, nous nous sommes intéressés à la concentration en réducteurs de nos pâtes d'impression dans le but d'élargir la gamme de couleurs accessibles.

#### 2.2.4. Concentration en réducteur

Nous avons donc choisi de réaliser cette étude à partir de solutions d'or/citrate de concentration  $\times 50$  avec les quantités de citrate de sodium suivantes : 2 g, 300 mg et 50 mg. Ces solutions sont toujours synthétisées de la même manière, dans du RD.HT.

Suite à ces synthèses avec différentes concentrations de réducteurs, nous avons pu remarquer des différences de colorations entre les solutions. Il sera donc bien intéressant de se servir de ce paramètre pour développer une gamme de couleurs. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence une chute de viscosité des solutions. Nous pensons que cela est dû à une incompatibilité entre l'épaississant et le réducteur. En effet, plus la concentration en réducteur est importante, moins les viscosités finales des solutions sont élevées. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement. Enfin, cette étude nous a également permis de nous rendre compte que l'épaississant RD.HT seul avait un effet réducteur sur le sel d'or puisqu'il s'est formé des particules colorées dans une solution de sel d'or dans du RD.HT gardée à l'abri de la lumière.

#### 2.2.5. Protection des nano-objets : Au@Zircone

Les synthèses en milieu visqueux nous ont permis d'obtenir des solutions de nanoparticules d'or avec de fortes concentrations, jusqu'à 150 fois plus concentrées qu'une synthèse classique d'or/citrate. Cependant, les particules obtenues sont violettes, tirant vers le gris pour des concentrations très élevées et vers le rose pâle pour des faibles concentrations. Afin de conserver une belle couleur rouge tout en ayant une concentration en particules suffisamment importante pour obtenir une coloration intense de la soie, nous avons tenté de reproduire les nanoparticules d'or, enveloppées d'un réseau de zircone  $\text{ZrO}_2$  selon l'architecture core/shell, de Sreekumaran Nair et al. [3]. En effet, lors de la reconcentration des solutions d'Au@Zircone, deux particules fonctionnalisées par la zircone ne peuvent pas s'agglomérer, la couche de zircone protégeant les particules les unes des autres, comme le montre la Figure 2 - 4. On conserve ainsi la belle couleur rouge d'une solution de nanoparticules d'or faiblement concentrées.

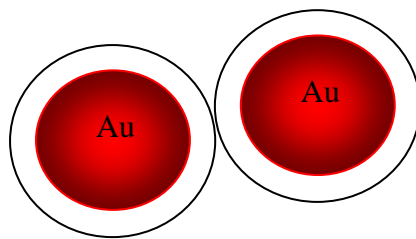


Figure 2 - 4 : Deux particules Au@Zircone qui ne peuvent pas s'agglomérer l'une à l'autre grâce à la couche de zircone protectrice

La photo TEM de la Figure 2 - 5 montre une particule de type Ag@Zircone d'environ 20 nm entourée d'une couche de zircone d'environ 3 nm, obtenue par Sreekumaran Nair et al.

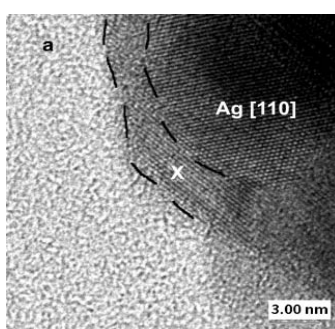


Figure 2 - 5 : Photos TEM de particules Ag@Zircone de la littérature [3]

Des particules de type Au@Zircone ont été synthétisées au laboratoire de la manière suivante :

- 1 équivalent (soit 6,93 mg) de chlorure d'or  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 15 mL de diméthylformamide (DMF), puis 5 mL d'eau sont ajoutés à la solution d'or sous agitation.
- 41,8 équivalents (soit 82,05  $\mu\text{L}$ ) d'acétylacétone, puis 58,6 équivalents (soit 352,4  $\mu\text{L}$ ) de propoxyde de zirconium  $\text{Zr}(\text{OiPr})_4$  sont ajoutés, rapidement et sous forte agitation, à 40 mL d'isopropanol.
- La solution de DMF est ensuite versée rapidement dans celle d'isopropanol. Le mélange jaune et limpide est maintenu sous agitation pendant 10 minutes, puis chauffé à reflux. Au bout de 10 minutes de chauffage, la solution initialement jaune devient rouge rubis, signalant la formation de nanoparticules d'or.

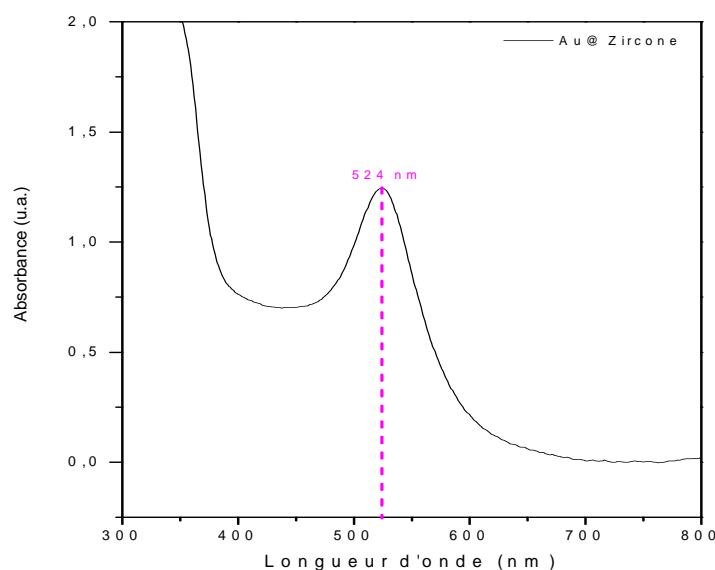


Figure 2 - 6 : Spectre d'absorption d'une solution colloïdale d'Au@Zircone

Le sel d'or est réduit par le DMF qui joue à la fois le rôle de réducteur et de solvant. La Figure 2 - 6 montre le spectre d'absorption d'une solution Au@Zircone synthétisée par cette méthode. Le pic très fin dont le maximum d'absorption est à 524 nm nous montre la *pureté* de la solution, composée de nanoparticules monodisperses en taille (environ 20 nm d'après une analyse TEM - Figure 2 - 7) et en forme (sphères), expliquant la couleur rouge rubis d'une telle solution.

Un volume de 100 mL d'une solution Au@Zircone a été synthétisé selon le protocole décrit précédemment pour être ensuite reconcentré afin d'obtenir des concentrations plus élevées. Pour cela nous avons dû séparer les particules des solvants organiques (DMF et isopropanol) par centrifugation : plusieurs tubes contenant 5 mL d'Au@Zircone et 5 mL de solution de NaCl (1,72 M) pour faciliter la sédimentation sont centrifugés pendant 10 minutes à 4000 tours/min. Le surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette et les particules sont redispersées dans l'eau. On centrifuge de nouveau pendant 10 minutes à 4000 tours/min afin de se débarrasser du NaCl restant. Les particules sont maintenant dans l'eau et nous procédons à plusieurs étapes de centrifugation pour les reconcentrer étape par étape en les redispersant dans des volumes d'eau de plus en plus petits. On obtient ainsi des gels rouges vifs (comme la solution de départ) avec deux concentrations d'Au@Zircone : x 5 et x 10. Cependant nos solutions issues des reconcentrations ne sont pas très homogènes (présence de petits amas de particules) car nous avons rencontré des problèmes de redispersion des particules dans l'eau. Nous avons essayé une redispersion dans l'éthanol mais le résultat n'a

pas été meilleur et l'utilisation de ce solvant n'est pas recommandée en milieu industriel. Une option a donc été d'utiliser des dispersants. La redispersion s'effectue alors légèrement plus facilement mais il subsiste des amas dans les solutions finales. Cela risque de nous poser des problèmes lors de l'impression, mais les solutions seront tout de même testées pour avoir une idée du rendu de couleur sur la soie.

Une analyse au microscope électronique à transmission (TEM) sur une solution de type Au@Zircone non reconcentrée ne nous a pas permis d'observer ce que nous voulions obtenir, à savoir un cœur d'or enveloppé d'une couche d'oxyde de zirconium. Les photos de la Figure 2 - 7 montrent des particules d'or d'environ 20 nm de diamètre (comparable aux valeurs données par la littérature), mais une étude EDX<sup>ii</sup> a montré qu'elles semblent avoir précipité d'un côté et la zircone d'un autre côté. Ce phénomène est particulièrement visible sur la photo de droite qui montre des particules d'or emprisonnées dans une matrice de zircone.

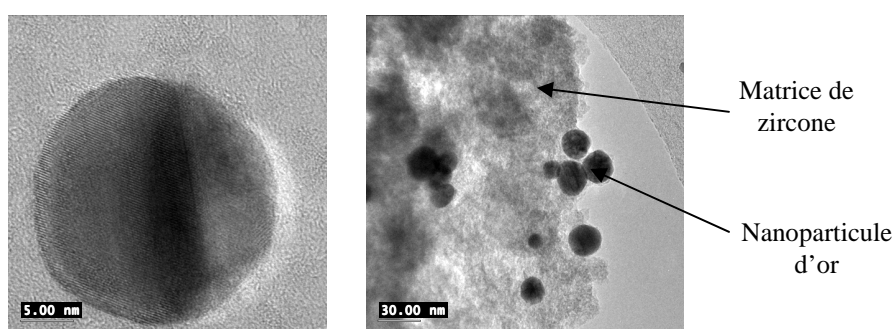


Figure 2 - 7 : Photos TEM de particules Au@Zircone synthétisées par le LPCML

Ce résultat explique pourquoi nous avons remarqué l'apparition d'amas de particules lors de la reconcentration de nos solutions. Il devait s'agir en fait de petits agglomérats puisque nos particules ne sont pas complètement protégées par la couche de zircone qui servait à empêcher cette agglomération.

Suite aux difficultés rencontrées pour reconcentrer nos solutions, dues au fait que nous n'avons pas réussi à synthétiser des particules de type Au@Zircone « parfaites » et également à la forte quantité de zircone nécessaire (entraînant l'agglomération), cette piste n'a pas été poursuivie par la suite, pour le développement d'une gamme de couleurs.

---

<sup>ii</sup> Energy Dispersive X-ray spectrometry

---

## 2.3. Développement d'une gamme de couleurs en milieu visqueux

Afin d'obtenir une gamme de couleurs à appliquer sur la soie, la méthode de synthèse préalable des nanoparticules en milieu visqueux que nous avons décrite au paragraphe 2.2.3 a été privilégiée. Nous avons alors fait varier différents paramètres tels que le type de réducteurs utilisés et leurs concentrations.

### 2.3.1. Etude de différents types de réducteurs

Le but des expériences que nous avons réalisées ici est de jouer sur la couleur des solutions obtenues en utilisant différents réducteurs. Quatre types de réducteurs ont ainsi été testés : le citrate de sodium car il est le réducteur de base utilisé jusqu'à présent pour nos essais à cause de la très connue réduction de l'or par ce réducteur, le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) qui est le réducteur employé dans la synthèse de Brust-Schiffrin, la Rongalite C (sulfoxylate formaldéhyde de sodium), dont la formule est présentée en Figure 2 - 8, car elle est déjà utilisée chez nos industriels et l'acide ascorbique qui nous semblait être un bon candidat. Selon la force du réducteur utilisé on ne devrait pas obtenir les mêmes tailles de particules, et donc pas les mêmes couleurs.

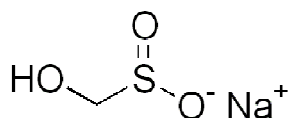


Figure 2 - 8 : Formule chimique de la Rongalite C

Les synthèses sont réalisées de la même manière qu'une synthèse classique or/citrate, sauf que le citrate est remplacé par les nouveaux réducteurs sélectionnés. Nous nous sommes basés sur des solutions de concentration  $\text{Au} \times 50$  dans chaque cas avec une concentration en réducteur de 0,68 M. Les résultats de ces synthèses concernant la couleur des particules sont les suivants :

- Avec le citrate de sodium nous obtenons une solution violette,
- Avec du  $\text{NaBH}_4$ , la solution obtenue est violette très foncée,
- L'acide ascorbique donne une solution bleue,
- Et la Rongalite C génère une solution bleue également.

Les couleurs des différentes solutions sont donc bien différentes en fonction de la force du réducteur utilisé. Un réducteur plus fort ( $\text{NaBH}_4$  par exemple ici) aura tendance à réduire rapidement le sel d'or et on aura donc de petites particules, d'où leur couleur très foncée. Un réducteur plus doux (comme l'acide ascorbique) réduira plus lentement les particules qui auront donc le temps de grossir et tireront donc plus vers le violet plus clair ou le bleu.

Afin d'élargir les couleurs obtenues, nous avons également fait varier un autre paramètre, la concentration de chaque réducteur.

### 2.3.2. Etude de l'effet de la concentration en réducteurs

Le ratio citrate/sel d'or a une influence sur la taille et donc sur la couleur finale des particules ainsi synthétisées [4]. Pour chaque réducteur étudié précédemment nous avons donc testé trois concentrations différentes pour des solutions de concentration en sel d'or  $\text{Au} \times 50$  (13,8 mM, soit 1 équivalent) : 68 mM (soit 0,5 équivalent ; cas des proportions de réactifs pour une synthèse classique  $\text{Au} \times 1$ ), 20 mM (soit 0,14 équivalent) et 3,4 mM (soit 0,02 équivalent).

Selon les réducteurs, nous avons obtenu des couleurs différentes en fonction de la concentration (Tableau 2 - 2).

Tableau 2 - 2 : Couleurs des solutions  $\text{Au} \times 50$  en fonction du réducteur utilisé et de sa concentration

Echantillon	Réducteur	Concentration	Couleur
$\text{Au} \times 50$	Citrate de sodium	68 mM	Violet
		20 mM	Violet
		3,4 mM	Violet
	$\text{NaBH}_4$	68 mM	Violet foncé
		20 mM	Violet foncé
		3,4 mM	Violet
	Rongalite C	68 mM	Bleu
		20 mM	Bleu
		3,4 mM	Violet
	Acide Ascorbique	68 mM	Bleu
		20 mM	Bleu
		3,4 mM	Violet

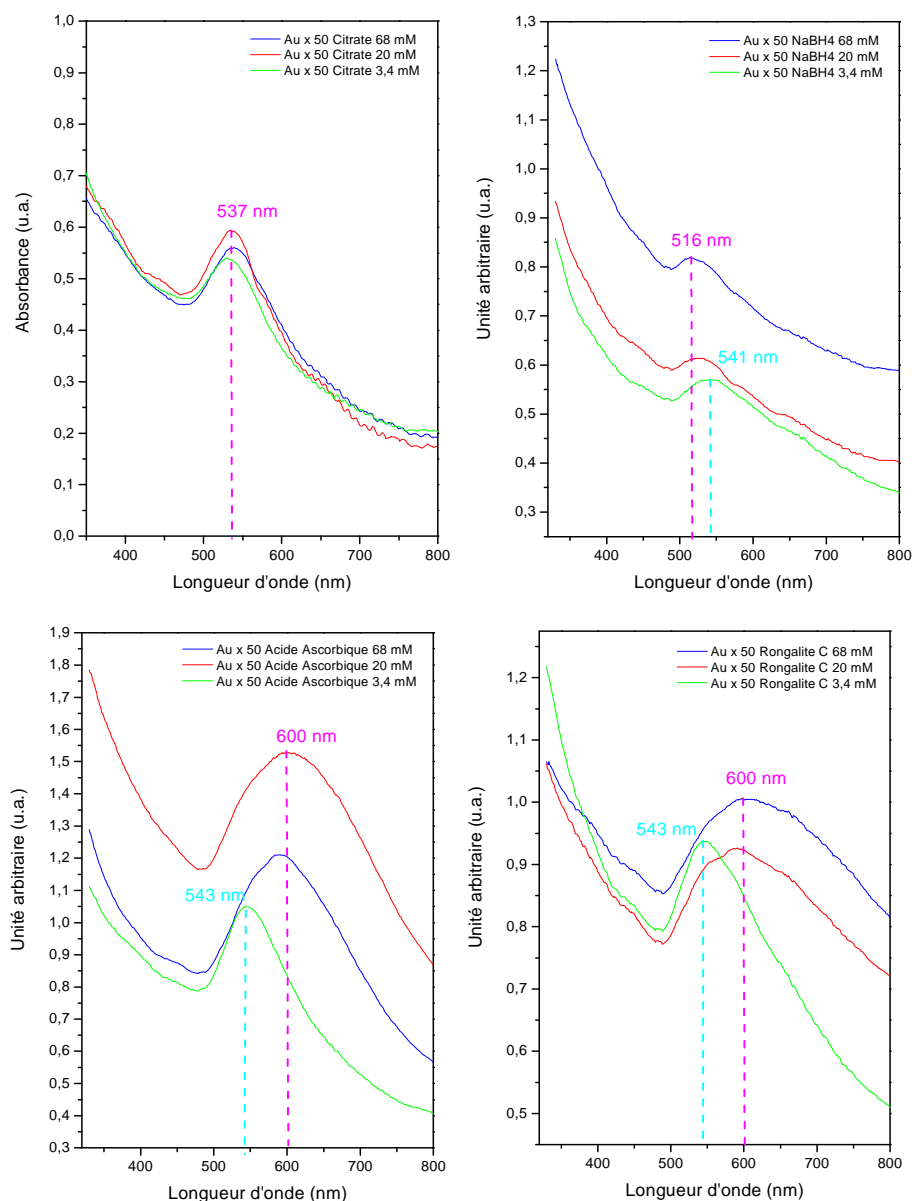


Figure 2 - 9 : Spectres d'absorption des solutions Au x 50 en fonction du réducteur utilisé et de sa concentration

Comme le montre le Tableau 2 - 2, en utilisant le citrate de sodium, réducteur plutôt doux, nous obtenons des solutions Au x 50 violettes n'ayant pas de différence significative quelle que soit leur concentration en réducteur. Ce résultat, visible à l'œil, est confirmé par les spectres d'absorption de ces mêmes solutions présentés en Figure 2 - 9. En effet, on peut observer que quelle que soit la concentration en citrate de sodium, les spectres sont quasiment confondus avec un maximum d'absorption à 537 nm confirmant une couleur rouge, tirant vers le violet, de nos solutions.



En ce qui concerne l'utilisation du borohydrure de sodium, un réducteur très fort, nous obtenons des solutions violettes foncées pour les deux concentrations les plus fortes et violette légèrement moins foncée pour la concentration en réducteur la plus faible. Dans tous les cas, les solutions sont tout de même très foncées et doivent donc contenir des particules très petites car réduites rapidement. Les spectres d'absorption (Figure 2 - 9) montrent en effet une allure similaire quelle que soit la concentration en  $\text{NaBH}_4$  avec un maximum d'absorption se déplaçant de 516 nm pour la plus forte concentration à 541 nm pour la plus faible, longueur d'onde connue pour correspondre à une coloration violette. On peut noter une simple variation d'intensité des bandes d'absorption suggérant un nombre de particules plus ou moins important selon les échantillons.

La Rongalite C génère des solutions bleues, tirant vers le violet pour la concentration en réducteur la moins importante. Ceci est confirmé par les spectres d'absorption de la Figure 2 - 9 qui nous montrent que les deux échantillons contenant les plus grandes quantités de réducteur absorbent une large gamme de longueurs d'onde (pic très large) avec un maximum d'absorption à 600 nm, tandis que l'échantillon à 3,4 mM en Rongalite C a son maximum d'absorption à 543 nm, longueur d'onde caractéristique d'un violet. On constate donc qu'avec moins de réducteur on obtient des particules plus homogènes en taille qu'avec de fortes concentrations en Rongalite C puisque la bande d'absorption est beaucoup moins large.

Et enfin, en utilisant de l'acide ascorbique comme réducteur nous avons obtenu des couleurs proches de celles obtenues avec la Rongalite C, c'est-à-dire bleue pour les deux concentrations les plus élevées et violette pour la concentration la plus faible. Ce résultat est confirmé par les spectres d'absorption de la Figure 2 - 9 qui ressemblent beaucoup à ceux obtenus à partir des échantillons élaborés avec de la Rongalite C : pour les deux échantillons à 68 mM et 20 mM en réducteur, on peut observer une bande large avec un maximum d'absorption à 600 nm, d'où la couleur bleue de nos solutions, et pour l'échantillon à 3,4 mM en acide ascorbique on observe un affinement du pic d'absorption qui s'est déplacé vers les plus faibles longueurs d'onde puisque le maximum d'absorption se trouve à 543 nm.

Ces expériences nous ont donc permis de nous rendre compte de l'influence du réducteur utilisé et de sa concentration sur les couleurs des solutions obtenues. Cependant la gamme de couleurs n'est pas très large puisqu'elle se restreint surtout à du violet plus ou moins intense, voire du bleu dans certains cas. Il semble difficile de trouver une potentielle

application textile à nos solutions si la gamme n'est pas un peu plus étendue ou si un effet particulier ne ressort pas sur la soie.

Dans le paragraphe 2.2.4, nous avons émis l'hypothèse que la chute de viscosité de nos solutions était due à une incompatibilité entre l'épaississant RD.HT et le réducteur. Ces nouvelles synthèses nous ont permis de vérifier cette hypothèse puisque les solutions contenant des concentrations plus faibles en réducteur restent plus visqueuses dans le temps que les autres.

D'autre part, les solutions obtenues avec le moins de réducteur, particulièrement pour la Rongalite C et l'acide ascorbique, exhibent un effet intéressant, particulier à la résonance plasmon des nanoparticules d'or, puisqu'elles apparaissent d'une couleur différentes en absorption et en réflexion (même phénomène que la coupe de Lycurgus présentée dans le chapitre 1) : elles sont violettes en absorption, et rouges en réflexion. Nous allons procéder à des impressions afin de voir si cette particularité sera conservée sur la soie. Cela pourrait en effet produire un effet pigmentaire innovant : un changement de couleur de la soie en fonction de la manière dont elle est éclairée.

### 2.4. Impression sur soie des différentes solutions

Des premiers essais sur soie ont été réalisés au laboratoire à l'aide d'une petite raclette. Une épaisseur de 90  $\mu\text{m}$  est ainsi déposée sur la soie pour chacune des solutions testées. La soie imprimée de cette manière est ensuite séchée à l'air, à température ambiante. Les premiers essais ont été réalisés sur les solutions Au/Citrate x 1,5, x 20, x 50 avec les trois concentrations en réducteurs que nous avons étudiées précédemment, et x 150 ; ainsi que sur les solutions Au@Zircone de concentration x 1, x 5 et x 10 malgré les problèmes d'agglomération que nous avons rencontrés et qui risquent de nous pénaliser pour l'homogénéité des couleurs obtenues. Nous voulions cependant avoir un aperçu de la couleur que l'on pouvait atteindre avec de telles particules. La Figure 2 - 10 montre les résultats obtenus.

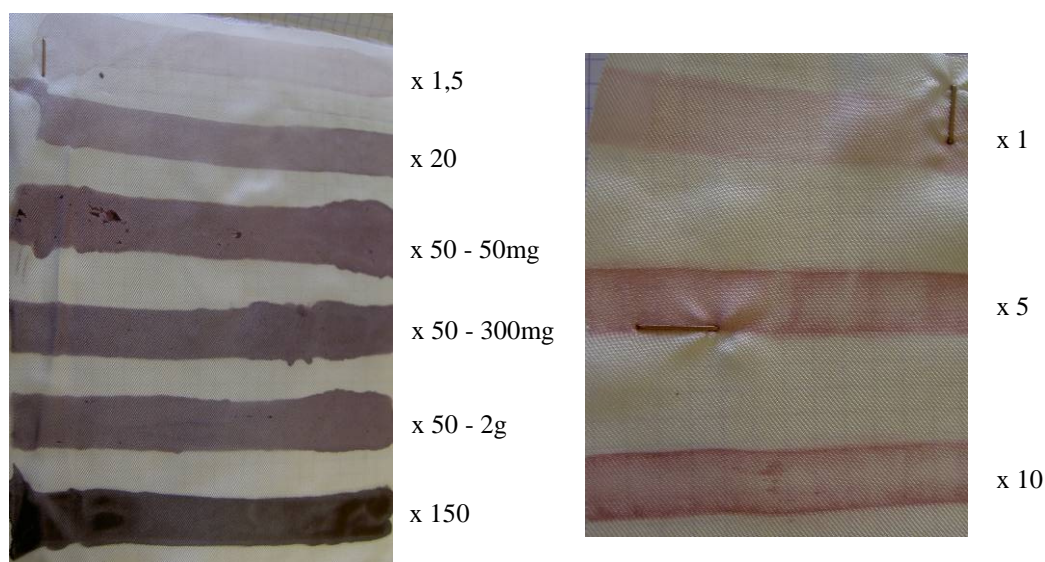


Figure 2 - 10 : Essais d'impression sur soie au laboratoire de solutions de type Au/Citrate (à gauche) et Au@Zircone (à droite)

En ce qui concerne l'Au/Citrate sur la soie, une fois sèches, les solutions changent de coloris : elles passent de violettes à grises. Nous pensons que cette coloration finale est due au fait que nous n'avons pas réduit tout le sel d'or lors de la synthèse préalable des nanoparticules dans le RD.HT. Lors du fixage, l'eau et la soie elle-même réduisent alors le sel d'or restant dans les pâtes d'impression. En plus des quelques particules violettes synthétisées et imprimées sur la soie, un plus grand nombre de petits germes se forment pour donner au final des petites particules, d'où la coloration grise de notre soie.

Quant à l'Au@Zircone, les couleurs finales restent rouges. Cependant on observe une inhomogénéité de couleur. En effet, on peut voir des traînées de couleurs dues aux amas de particules issus de la mauvaise redispersion des particules, que nous n'avons pas réussies à éliminer avant impression. Nous pouvons donc confirmer que l'Au@Zircone n'est pas exploitable industriellement à cause de ce problème de redispersion.

D'autre part, certaines des solutions à base d'or réduit par d'autres réducteurs que le citrate ont été testées au laboratoire de recherche et développement des ateliers AS afin d'avoir une idée plus précise de leurs rendus après impression, fixage et lavage de la soie. Pour cela, quatre solutions à 3,4 mM (concentration où l'on a observé des couleurs différentes en absorption et réflexion) ont été testées : Au x 50/Acide ascorbique (60°C), Au x 50/Rongalite C (60°C), Au x 50/NaBH<sub>4</sub> (60°C) et Au x 50/NaBH<sub>4</sub> (35°C). Chaque solution est imprimée sur la soie en effectuant 4 raclages à travers le cadre d'impression. Nous avons observé le même phénomène que lors de nos essais au laboratoire, les couleurs deviennent

grises en séchant. La moitié des échantillons ainsi imprimés est ensuite fixée pendant 45 minutes dans une étuve saturée en vapeur d'eau, puis lavée. L'autre moitié est simplement lavée, sans avoir subi de fixage préalable. Nous allons ainsi pouvoir mettre en évidence une éventuelle influence du processus de fixage sur nos couleurs. Après lavage ou fixage/lavage, les coloris obtenus sont tous gris avec quelques nuances en fonction du réducteur utilisé. Le fixage n'a donc pas d'influence sur le développement de la couleur puisqu'aussi bien avec fixage que sans nous avons obtenu des coloris similaires. De plus, l'effet de couleurs différentes en absorption et réflexion n'est plus visible. Néanmoins, deux points positifs découlent de nos essais: nos particules colorent bien la soie de manière suffisamment intense ; et surtout elles ne sont pas arrachées lors du lavage de la soie, elles sont donc bien fixées sur les fibres. Des tests qualité ont été réalisés sur ces échantillons : solidités lumière (72 et 144 heures), eau, frottements secs et humides. Les résultats obtenus sont très prometteurs car très bons et supérieurs aux résultats obtenus avec des colorants classiques. Par contre le touché de la soie est un peu rigide, même après lavage. Ce problème a été résolu en lavant nos échantillons à l'eau ultra douce car le RD.HT est un épaississant semi-synthétique qui n'est éliminé qu'à l'aide d'eau ultra douce ( $TH^{iii} = 0$ ) à cause d'une réaction chimique entre le calcaire de l'eau et l'épaississant qui rend la soie rêche.

### 2.5. Conclusions et perspectives

Nous avons pu fixer une concentration en sel d'or moyenne, Au x 50, permettant d'obtenir des colorations suffisamment intenses tout en conservant une couleur exploitable. En effet, des essais ont été réalisés jusqu'à des concentrations Au x 150, mais les couleurs obtenues sont violettes très foncées, voire même noires. Des concentrations Au x 20 restent néanmoins encore exploitables.

Nous pouvons également conclure sur l'utilisation de différents types de réducteurs à différentes concentrations. L'utilisation de différents réducteurs a permis d'obtenir de légères variations de coloris sur la soie, mais la gamme de couleurs reste cependant trop étroite (du violet au bleu uniquement), ce qui ne permet pas d'imaginer une application. Une étude de la

---

<sup>iii</sup> TH : Titre hydrotimétrique, mesure la dureté de l'eau. Une eau à TH = 0 est une eau sans ions calcium et magnésium

---

concentration en réducteur n'a pas permis d'élargir la gamme de couleur mais nous avons pu mettre en évidence que les solutions avec une concentration en réducteur faible, de l'ordre de 3,4 mM, avaient une coloration différente en absorption et en réflexion. Cependant, cet effet intéressant, visible en solution, n'a pas été conservé une fois imprimé sur la soie.

D'autre part nous avons pu remarquer que les processus de fixage et de lavage n'influaient pas sur les couleurs obtenues qui demeurent grises dans tous les cas.

Enfin, les essais de qualité effectués sur nos échantillons (solidité lumière, eau, frottements secs et humides) nous ont permis de montrer qu'il y avait une forte interaction entre nos particules d'or et les fibres de soie puisqu'elles ne s'arrachent pas suite au lavage ou aux frottements, et qu'elles sont très stables puisque la couleur qui en émane ne se détériore pas après une longue exposition (144 heures) à la lumière artificielle.

Suite à ces résultats, la perspective de développement d'une gamme par cette méthode semblait compromise. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à une nouvelle méthode d'élaboration de nanoparticules d'or : la synthèse in-situ, c'est-à-dire directement sur soie.

### 3. Synthèse in situ de nanoparticules d'or sur soie avec réducteur

Suite aux problèmes de gamme de couleurs trop restreinte et de couleurs tirant toutes vers le gris, nous avons envisagé une nouvelle méthode de synthèse qui permettrait peut être d'accéder plus facilement à différentes teintes : la synthèse in situ de nanoparticules d'or sur soie.

#### 3.1. Description du procédé

Comme le montre la Figure 2 - 11, le procédé se déroule en plusieurs étapes et a pour but de former des nanoparticules d'or directement sur la soie. La première étape consiste à préparer et imprimer un sel d'or non réduit sur la soie. Puis, une seconde étape est de venir réduire ce sel d'or en imprimant un réducteur en superposition. Ces deux étapes se déroulent au laboratoire de recherche et développement des ateliers AS. Les étapes suivantes, le fixage et le lavage des échantillons, se déroulent directement sur la chaîne de production. Enfin, les échantillons fixés et lavés sont envoyés dans le service qualité afin d'y effectuer différents tests.

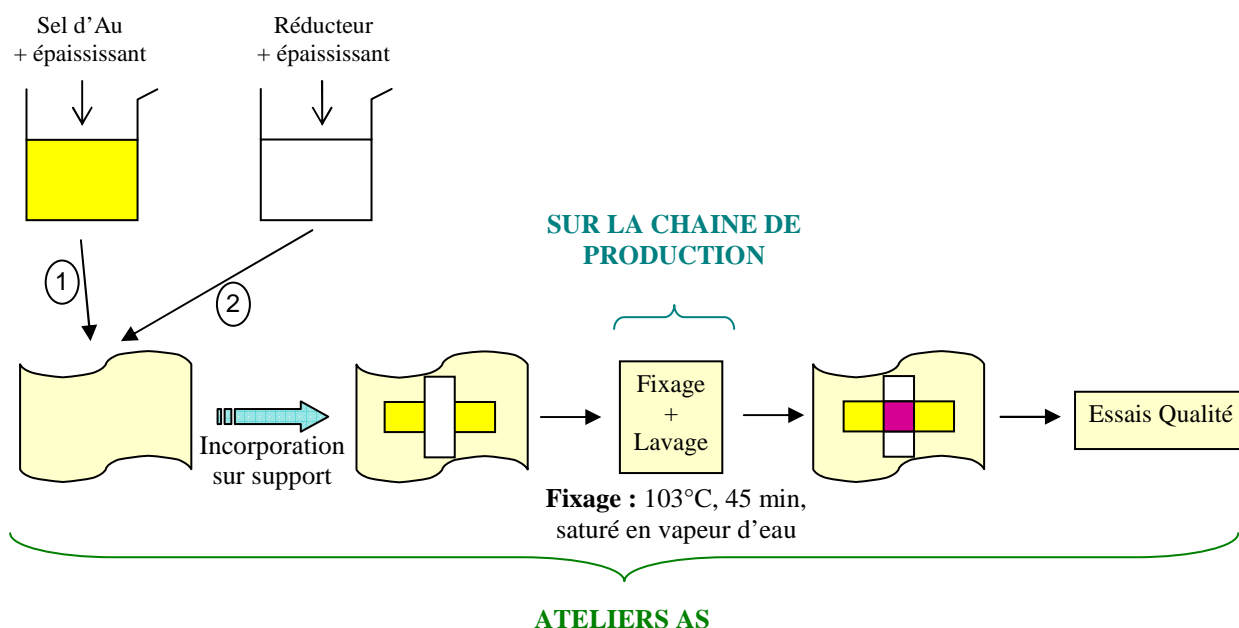


Figure 2 - 11 : Schéma du principe de synthèse in-situ sur soie de nanoparticules d'or, avec réducteur

Intéressons-nous plus précisément au déroulement du procédé étape par étape pour un échantillon de type Au x 100 :

- La première étape consiste à imprimer une solution de sel d'or sur la soie. Pour cela, 100 mL de pâte d'impression sont préparés avec 1g de chlorure d'or, de formule  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 25 mL d'eau puis incorporés dans 75 g d'un épaississant textile semi-synthétique, le RD.HT. La viscosité optimale de la préparation de RD.HT est de 28000 cP. La pâte d'impression à base de sel d'or, d'une viscosité d'environ 10000 cP, est mélangée lentement afin de la rendre la plus homogène possible, puis imprimée sur soie par sérigraphie (cf. paragraphe 2.2.2. du chapitre 1).
- Lors d'une seconde étape, une pâte d'impression à base de réducteur est préparée. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la Rongalite C puisqu'elle est déjà utilisée sur la chaîne de production. On procède de la même manière que pour la préparation de la pâte d'impression à base de sel d'or. Plusieurs concentrations en réducteur ont été testées, nous en exposerons les résultats dans le paragraphe suivant. Une fois homogénéisée, la pâte de réducteur est imprimée par sérigraphie en superposition avec le sel d'or imprimé préalablement.
- Une fois imprimée en deux étapes, comme décrit précédemment, la soie est envoyée sur la chaîne de production pour être fixée, puis lavée, de la même manière que dans le paragraphe 2.1 décrivant le procédé d'impression d'une pâte pigmentaire à base de nanoparticules d'or synthétisées au préalable lors d'une première étape.
- La dernière étape du processus consiste à effectuer les différents tests qualité sur la soie ainsi imprimée.

Cette manière de procéder présente des avantages par rapport à la méthode que nous avons présentée dans le paragraphe précédent. Elle est en effet plus facile à mettre en œuvre, directement sur chaîne industrielle, puisqu'on s'affranchit de l'étape de synthèse préalable qui nous a posé quelques difficultés de mise en œuvre à cause de la forte concentration en sel d'or nécessaire à une belle coloration de la soie. On peut accéder à une gamme de couleurs plus importante sans risquer de provoquer l'agglomération des particules en milieu liquide, qui aurait tendance à nous orienter vers le même type de couleur dans tous les cas, c'est-à-dire un violet plus ou moins foncé. Il existe cependant deux inconvénients majeurs à ce type de synthèse in situ des nanoparticules d'or : la stabilisation des solutions de sel d'or avant réduction et le contrôle de la réaction de formation des nanoparticules.

### 3.2. Etude de l'effet de la concentration en sel d'or et réducteur

Nous avons fait varier la concentration en sel d'or et en réducteur afin d'essayer d'accéder à une gamme relativement large de couleurs tout en conservant une coloration suffisamment intense de la soie.

Dans un premier temps, afin d'obtenir une gamme de couleur assez variée nous avons fait des essais avec deux concentrations différentes en Rongalite C en surimpression d'une solution de type Au x 30. Les deux concentrations en réducteur testées sont : 100 g et 20 g de Rongalite C par kilogramme de pâte d'impression. Lors de ces tests il est apparu que les parties surimprimées par la pâte réductrice passaient rapidement de blanches à violettes. Il se produit donc bien une réduction in situ du sel d'or préalablement imprimé. La faisabilité du procédé a donc pu être validée. De plus, nos particules ne semblent pas détériorées par le processus de lavage, ce qui est un résultat très positif : il existe donc une forte interaction entre nos nanoparticules métalliques et les fibres de soie.

Une seconde série d'essais a alors été réalisée pour valider ce résultat. Pour cela nous avons imprimé des solutions de sels d'or de type Au x 30, x 50 et x 100 avec surimpression d'une pâte réductrice de Rongalite C avec une plus large gamme de concentrations : 0,5 g/kg, 1 g/kg, 5 g/kg, 10 g/kg et 50 g/kg. Ces impressions sont réalisées sur deux morceaux de soie en parallèle afin de fixer et laver l'un d'eux et de simplement laver le deuxième. Cela nous permettra de vérifier également l'influence du fixage sur le développement de nos coloris. Les résultats obtenus sont montrés sur les photos de la Figure 2 - 12.



Figure 2 - 12 : Photos de réduction directe de sel d'or de type Au x 100 par différentes concentrations de Rongalite C non fixé (à gauche) et fixée (à droite)



Nous pouvons voir qu'après fixage nous obtenons un violet vif pour les parties non surimprimées par les pâtes réductrices et les parties contenant le moins de réducteur, tandis que pour les couleurs non fixées, les coloris sont gris, s'approchant des couleurs obtenues avec les nanoparticules d'or synthétisées au préalable puis imprimées sur soie. L'intervention de l'eau et de la température (103°C) lors du fixage sont sûrement à l'origine de ces différences de couleurs entre échantillons fixés et non fixés : dans un premier temps, nos particules sont réduites par le réducteur et/ou l'épaississant (photo de gauche, coloration grise). Lors du processus de fixage, la vapeur d'eau et la chaleur doivent permettre la croissance de nos particules déjà réduites au préalable. On passe ainsi d'une coloration grise (petites particules) à une coloration violette due à la formation de grosses particules (photo de droite). Ces deux photos montrent donc clairement l'influence du processus de fixage sur les échantillons. Nous avons pu également remarquer que les parties surimprimées par le réducteur avec des concentrations élevées ont aussi tendance à virer vers le gris, même dans le cas des couleurs fixées. L'une des couleurs, la plus proche de celle obtenue sans réducteur, est celle qui contient uniquement 0,5 g/kg de Rongalite C (couleur violette un peu moins vive que sans réducteur). La concentration en réducteur semble donc détruire la couleur. En effet, plus on a de réducteur, plus les particules seront réduites rapidement et on aura donc des particules de petites tailles, caractérisées par une couleur grise, voire noire. Par contre il a encore été mis en évidence que le lavage ne détériore pas les couleurs. Des tests de tenue à l'eau, à la lumière et aux frottements secs et humides ont été réalisés et les résultats confirment la bonne accroche de nos particules, ainsi que leur stabilité puisqu'ils atteignent quasiment les notes maximales dans tous les cas. Ces tests et leurs résultats seront explicités plus en détail dans le chapitre 4.

A la vue de ces résultats nous avons donc voulu tester des concentrations en réducteur encore plus faibles, dans le but de s'approcher des couleurs obtenues pour les particules sans réducteur, tout en gardant un contrôle sur leur réduction. Des tests ont donc été réalisés sur les mêmes solutions Au x 30, x 50 et x 100, mais avec des concentrations en Rongalite C de 0,025 et 0,05 g/kg. Les résultats sont montrés sur les photos de la Figure 2 - 13.

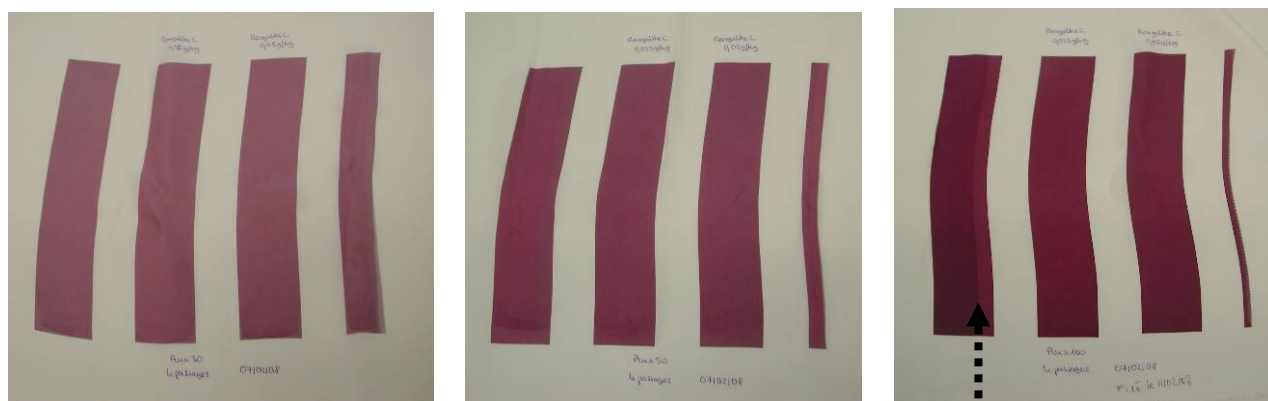


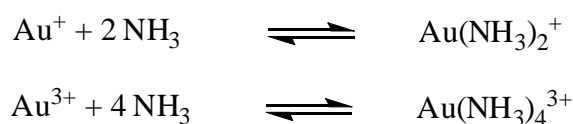
Figure 2 - 13 : Photos de réduction directe de solutions Au x 30, x 50 et x 100 de gauche à droite avec des concentrations en Rongalite C de 0, 0,025 et 0,05 g/kg

On peut voir que l'on obtient à chaque fois des couleurs légèrement plus ternes avec surimpression de réducteur que sans. Ce phénomène est particulièrement visible pour l'échantillon de type Au x 100 où l'on voit une nette démarcation de couleur sur la bande de gauche, c'est-à-dire sans réducteur. Cette ligne est due au fait que la solution de réducteur a légèrement débordée sur la bande ne contenant normalement pas de réducteur.

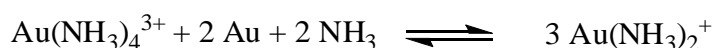
L'un des problèmes majeurs dont nous parlions dans la partie sur la description du procédé est la stabilisation de nos pâtes d'impression de sel d'or. En effet, pour être le plus reproductible possible, nous voudrions complexer le sel d'or dans nos solutions, ce dernier pouvant facilement être réduit (lumière, eau ou autres composés chimiques, issus de l'épaississant). Nous avons donc voulu palier cette possible réduction non contrôlée de notre sel d'or. Pour cela, nous avons utilisé deux types de complexants : l'ammoniac et le thiosulfate de sodium. En effet, ces deux composés forment des complexes stables avec l'or. Les mécanismes de formation de ces complexes sont détaillés ci-dessous.

- Pour l'ammoniac [5] :

Il existe deux complexes possibles dans le système or/ammoniac. L'un à base d'ion Au(I) et l'autre à base d'ions Au(III), d'après les deux réactions :

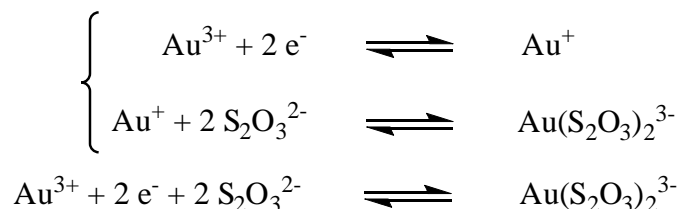


Or il existe également une réaction d'oxydoréduction entre ces deux complexes :



Et d'après la constante d'équilibre ( $10^{-12,1}$ ), la réaction est fortement déplacée vers la gauche, c'est-à-dire qu'on va former préférentiellement le complexe de type  $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ .

- Pour le thiosulfate de sodium :



Grâce à la présence de thiosulfate on stabilise l'or (I) sous la forme d'un complexe de type  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ .

En ce qui concerne les solutions Au x 30, x 50 et x 100 stabilisées par l'ammoniac, après l'ajout d'un large excès d'ammoniac, elles sont devenues jaune orangé vif et semblent très stables puisque même après une semaine exposée à la lumière, elles ne montrent pas d'évolution significative d'une réduction (coloration due à la présence de particules). Ce résultat est très positif. Nous les avons donc imprimées sur soie mais le résultat n'était pas à la hauteur de nos espérances. En effet, comme le montre la photo de la Figure 2 - 14, les couleurs se développent moins bien qu'à partir des solutions non complexées par l'ammoniac : les couleurs sont en effet beaucoup plus ternes. L'ammoniac doit avoir un effet stabilisant trop important qui empêche le bon développement des particules, même en présence d'agents réducteurs. Une autre hypothèse serait que l'on a formé un hydroxyde d'or  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . En effet, si le milieu devient très basique, suite à l'ajout d'ammoniac, il se peut que l'on est formé un hydroxyde d'or, conférant cette coloration jaune orangé à nos solutions.

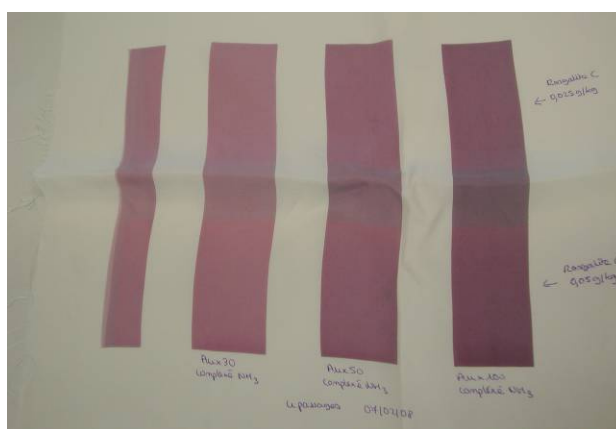


Figure 2 - 14 : Photo des essais de réduction directe à partir de solutions Au x 30, x 50 et x 100 complexées par un large excès d'ammoniac, pour des concentrations de 0,05 et 0,025 g/kg de Rongalite C

Suite à ces premiers résultats, une nouvelle expérience a été réalisée sur des nouvelles solutions de types Au x 30, x 50 et x 100, mais avec des quantités stœchiométriques d'ammoniac par rapport au sel d'or et non plus un large excès comme précédemment. Nous pensons ainsi stabiliser le sel d'or en solution, sans pour autant influencer le développement des particules en empêchant leur complète réduction. Les résultats obtenus présentent alors un meilleur rendement de couleur que lors des précédents essais, mais on ne retrouve tout de même pas l'intensité et la vivacité des couleurs non complexées. La Figure 2 - 15 montre les résultats obtenus suite à cette deuxième série d'expériences.



Figure 2 - 15 : Photo des essais de réduction directe à partir de solutions Au x 30, x 50 et x 100 complexées par la quantité stœchiométrique d'ammoniac pour former le complexe  $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$

Avec le thiosulfate de sodium, les résultats ont été bien moins intéressants. En effet, quelques heures après la formation du complexe  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , la solution jaune orangée est devenue marron foncée, suggérant la dégradation dans le temps du thiosulfate par l'épaississant textile pour former les sulfures auriques  $\text{Au}_2\text{S}$  et  $\text{Au}_2\text{S}_3$  [6] à partir des ions  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}^+$  respectivement. Ces solutions n'ont donc pas été imprimées sur soie car inexploitable.

Pour conclure, la stabilisation des solutions de sel d'or par complexation ionique ne nous a pas donné de résultats très encourageants puisque d'une part, avec l'ammoniac, les couleurs obtenues sur soie sont ternes ; d'autre part, le thiosulfate de sodium n'a pas permis de stabiliser assez longtemps les solutions à cause de la dégradation du thiosulfate, vraisemblablement par l'épaississant, qui a produit des sulfures noirs ne permettant pas une impression.

En parallèle, différents essais faits avec les chlorures alcalins d'or semblent donner de bons résultats et présentent une stabilité suffisante. Les expériences ont donc été poursuivies sans ajout d'agents stabilisants qui représentaient une contrainte pour les industriels.

### 3.3. Conclusion et perspectives

Dans un premier temps nous pouvons mettre en avant la facilité de préparation des différentes pâtes d'impression. En effet, les solutions de type Au x 30, Au x 50 et Au x 100 ont pu être préparées sans rencontrer de problème d'agglomération ou de chute de viscosité puisque le sel d'or est dissout directement dans l'épaississant textile. Les particules se forment alors directement sur la soie, réduisant considérablement les problèmes de mise en œuvre que l'on avait pu rencontrer lors de la synthèse, préalable à l'impression, de particules. Cependant les solutions ainsi formulées risquaient de ne pas être stables dans le temps. C'est pour cette raison que nous avons fait des essais de complexation de l'or par l'ammoniac ou le thiosulfate de sodium. Pour ce dernier, les résultats n'ont pas été concluants puisqu'après complexation de l'or sous forme  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , il s'est formé des sulfures auriques, noirs, dans nos pâtes d'impression ne permettant pas de les transposer sur la soie. Quant à l'utilisation de l'ammoniac, il se forme bien un composé stable dans le temps ( $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$  ou  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ), mais une fois imprimées sur soie, les solutions sont plus ternes et moins intenses que sans ammoniac. Finalement, différents essais avec des solutions de sel d'or non stabilisées ont permis de constater une stabilité suffisante des pâtes d'impression.

Nous avons pu de nouveau mettre en évidence une forte interaction entre les particules métalliques et les fibres de soie. En effet, différents tests de solidité à la lumière artificielle, aux frottements secs et humides et à l'eau ont donné de très bons résultats.

Enfin, nous avons pu remarquer que la concentration en réducteur influençait bien les couleurs obtenues. Plus la concentration en réducteur est forte, plus les couleurs tendent vers le gris que l'on avait obtenu avec les nanoparticules synthétisées avant d'être imprimées sur la soie. Après fixage, qui s'est avéré indispensable au bon développement de nos particules et donc des couleurs, les plus belles teintes sont obtenues avec la concentration en Rongalite C la plus faible. À la vue de ce résultat, nous nous sommes orientés vers une synthèse in-situ, sans réducteur supplémentaire, de nanoparticules d'or. Les composés initialement présents dans la soie et la solution d'impression (épaississant) semblent suffisant pour initier la

réduction des ions  $\text{Au}^{3+}$  lors de l'étape de fixage à  $103^{\circ}\text{C}$  pendant 45 minutes, sous une atmosphère saturée en vapeur d'eau.

## 4. Synthèse in situ de nanoparticules d'or sur soie sans réducteur supplémentaire

La surimpression des pâtes de sel d'or par une forte concentration en réducteur donnant des couleurs moins vives et moins intenses qu'avec des concentrations plus faibles, nous avons opté pour une synthèse sans réducteur. Seul l'épaississant, la soie et l'eau lors de l'étape de fixage, avec l'aide de la température élevée, permettrons de transformer nos sels d'or en nanoparticules.

### 4.1. Description du procédé

Pour la réduction in-situ avec réducteur, l'incorporation sur soie avait lieu en deux étapes. Une première impression de la solution de sel d'or, suivie d'une surimpression par une solution de réducteur. Comme le montre la Figure 2 - 16, dans le cas d'une synthèse in-situ sans réducteur, on s'affranchit de cette étape de surimpression de réducteur et il ne reste plus que l'étape d'impression de la solution de sel d'or sur la soie. Tout le processus se déroule donc dans les ateliers AS, soit au laboratoire de recherche et développement pour l'impression elle-même, soit directement sur la chaîne de production pour le fixage et le lavage de nos échantillons. En dernière étape, les tissus ainsi imprimés, fixés, puis lavés, sont envoyés au service qualité pour des tests de solidités.

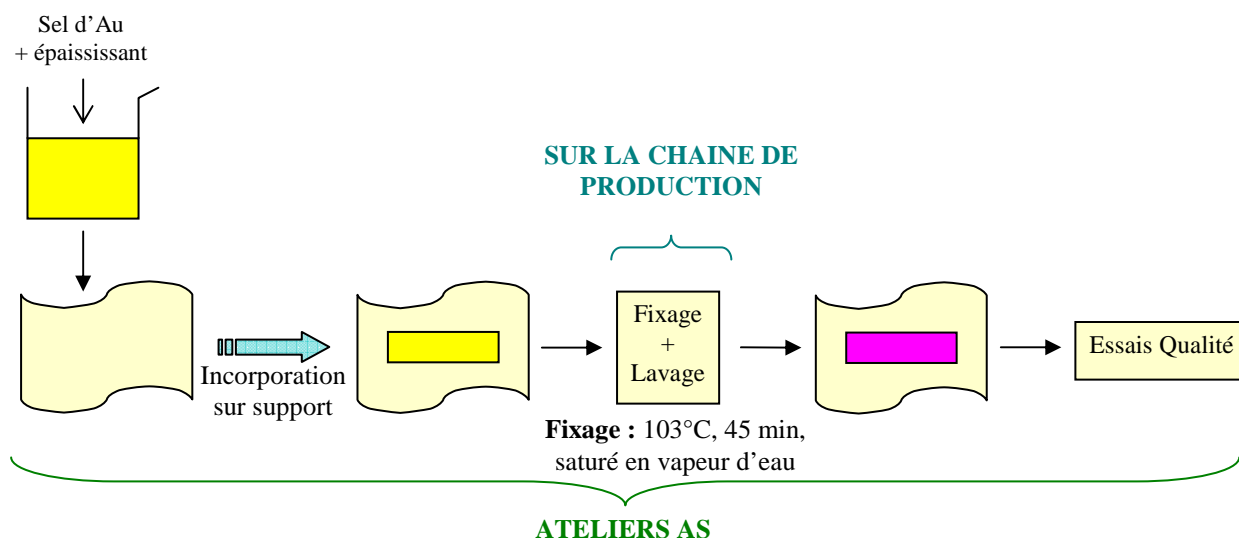


Figure 2 - 16 : Schéma du principe de synthèse in-situ sur soie de nanoparticules d'or, sans réducteur

Plus en détail, les différentes étapes se déroulent de la manière suivante, pour un échantillon de type Au x 100 imprimé sur soie :

- Comme pour la synthèse in-situ avec réducteur, la première étape consiste à imprimer une solution de sel d'or sur la soie. Pour cela, 100 mL de pâte d'impression sont préparés avec 1g de chlorure d'or, de formule  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissout dans 25 mL d'eau puis incorporés dans 75 g de RD.HT. La viscosité optimale de la préparation de RD.HT est de 28000 cP. La pâte d'impression à base de sel d'or, d'une viscosité d'environ 10000 cP, est mélangée lentement afin de la rendre la plus homogène possible, puis imprimée sur soie par sérigraphie (cf. paragraphe 2.2.2. du chapitre 1).
- Une fois imprimée comme décrit précédemment, la soie est envoyée sur la chaîne de production pour être fixée, puis lavée, de la même manière que dans le paragraphe 2.1 décrivant le procédé d'impression d'une pâte pigmentaire à base de nanoparticules d'or synthétisées préalablement.
- La dernière étape du processus consiste à effectuer les différents essais de qualité sur la soie ainsi imprimée.

Ce protocole de synthèse est très proche du procédé employé pour la synthèse in-situ de nanoparticules avec réducteur. Cependant on s'affranchit de l'étape de superposition du réducteur. Cela est considérablement avantageux du point de vue gain de temps, coûts réduits, mais également au niveau de la mise en œuvre. En effet, selon les motifs que l'on souhaite imprimer, il n'est pas facile d'avoir à effectuer une superposition.

La formation de nos particules va dépendre des paramètres que nous sommes en mesure de faire varier dans notre solution initiale, c'est-à-dire la concentration et la composition en sel, ainsi que la viscosité. Seuls ces paramètres, et le fixage de nos échantillons vont pouvoir avoir un rôle dans la reproductibilité de nos colorations. Cependant, un des inconvénients est que nous ne pouvons pas intervenir sur les paramètres du fixage.

### 4.2. Pigmentation par métaux nobles

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à la synthèse in-situ de nanoparticules d'or, d'argent, de platine et de palladium. Nous espérons ainsi obtenir un panel de couleurs assez important. Il faudra tout d'abord vérifier la faisabilité de telles impressions : les sels



d'argent, de platine et de palladium peuvent-ils être réduits de la même manière que le chlorure d'or, c'est-à-dire uniquement grâce à la soie, l'épaississant, la température et l'atmosphère saturée en vapeur d'eau lors du fixage des tissus ?

### 4.2.1. Synthèse in-situ de nanoparticules d'or

Pour cette étude nous nous sommes basés sur les résultats obtenus lors des synthèses de nanoparticules d'or in-situ, avec surimpression de réducteur, que nous avons obtenu. En effet, il avait été mis en évidence une dépendance de la couleur des échantillons avec la concentration en sel d'or  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de la pâte d'impression de départ. Cette fois ci nous avons élargi la gamme de concentration en sel d'or afin d'obtenir un panel de coloris plus large. Les concentrations testées sont donc les suivantes : Au x 10, x 30, x 50, x 75, x 100, x 150. Les résultats obtenus après fixage sont montrés par la Figure 2 - 17.

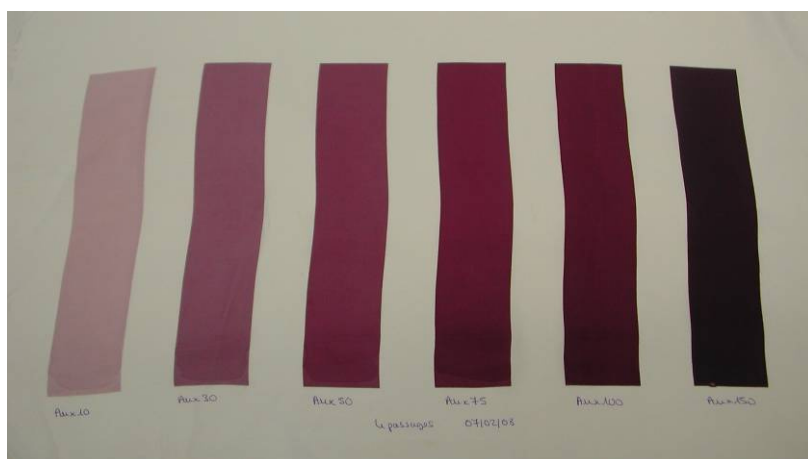


Figure 2 - 17 : Résultats obtenus après fixage de la soie pour des concentrations en pâtes d'impression Au x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 (de gauche à droite), sans surimpression de réducteur

Nous avons obtenu un beau dégradé bien marqué de couleurs intenses, vives et homogènes, allant du rose pâle au violet très foncé. Ceci traduit un changement de concentrations de nanoparticules et aussi de tailles.

Des spectres d'absorption UV-Visible ont été mesurés sur trois échantillons de type Au x 10, x 30 et x 50. Ils sont présentés en Figure 2 - 18. D'une part, il a été constaté une évolution des maxima vers les plus grandes longueurs d'onde ainsi qu'un élargissement très important de la bande plasmon lorsqu'on augmente la concentration. On passe en effet d'une bande d'absorption de 190 nm de largeur environ, à une bande d'absorption très large,

d'environ 250 nm. Ceci traduit bien l'évolution de nos colorations vers du violet puisqu'on absorbe le rouge et le bleu à la fois. Il est d'autre part important de remarquer l'apparition progressive d'une seconde bande d'absorption pour les concentrations x 30, et surtout x 50. Grâce à des analyses MEB (qui seront présentées au chapitre 3), notre hypothèse serait la présence de particules non sphériques, comme par exemple des bâtonnets ou des triangles, ces derniers ayant été très bien observés en microscopie. Ces formes particulières de particules seraient à l'origine de cette deuxième bande plasmon. Une seconde hypothèse serait que l'on ait deux répartitions en taille de nos particules distinctes, mais très proche. Nous ne pensons pas que dans ce cas, on distinguerait aussi nettement la seconde bande d'absorption.

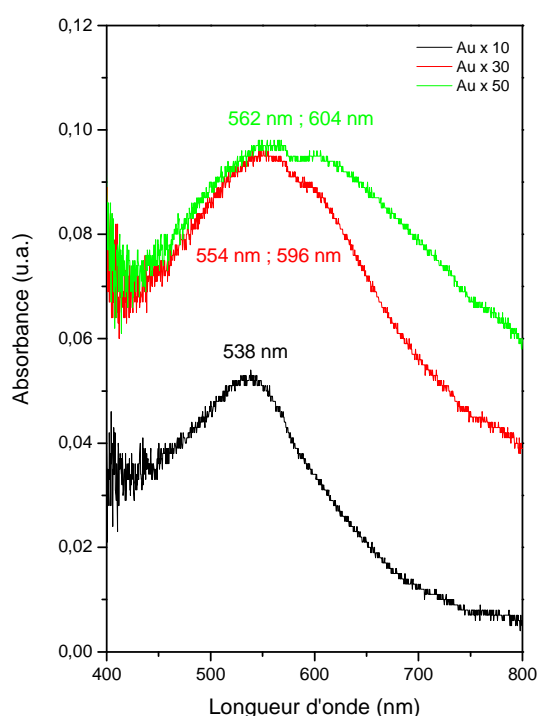


Figure 2 - 18 : Spectres d'absorption UV-Visible de trois échantillons de type Au x 10, x 30 et x 50

Une hypothèse d'évolution de la taille de nos particules en fonction de la concentration a donc été émise. En effet, pour des colorants classiques, plus on met de pigments, plus la couleur est intense, mais on conserve la même couleur, le même point couleur. Or, avec nos pigments métalliques à base d'or, plus on met de pigments (augmentation de la concentration), plus l'intensité de couleur augmente également, mais en parallèle, on observe un changement de la couleur. Le point couleur évolue en passant du rose pour les plus faibles concentrations au violet pour les concentrations plus élevées. Ce phénomène original doit probablement être relié à la taille des particules, comme le montre le schéma de la Figure 2 -

19. En effet, les particules d'or ont des couleurs différentes en fonction de leur taille. Ainsi, en augmentant la concentration, dans le but d'augmenter l'intensité de couleur, on doit probablement former des particules plus grosses et plus polydisperses en taille, d'où la coloration obtenue entre du rouge (petites particules) et du bleu (grosses particules), c'est-à-dire du violet.

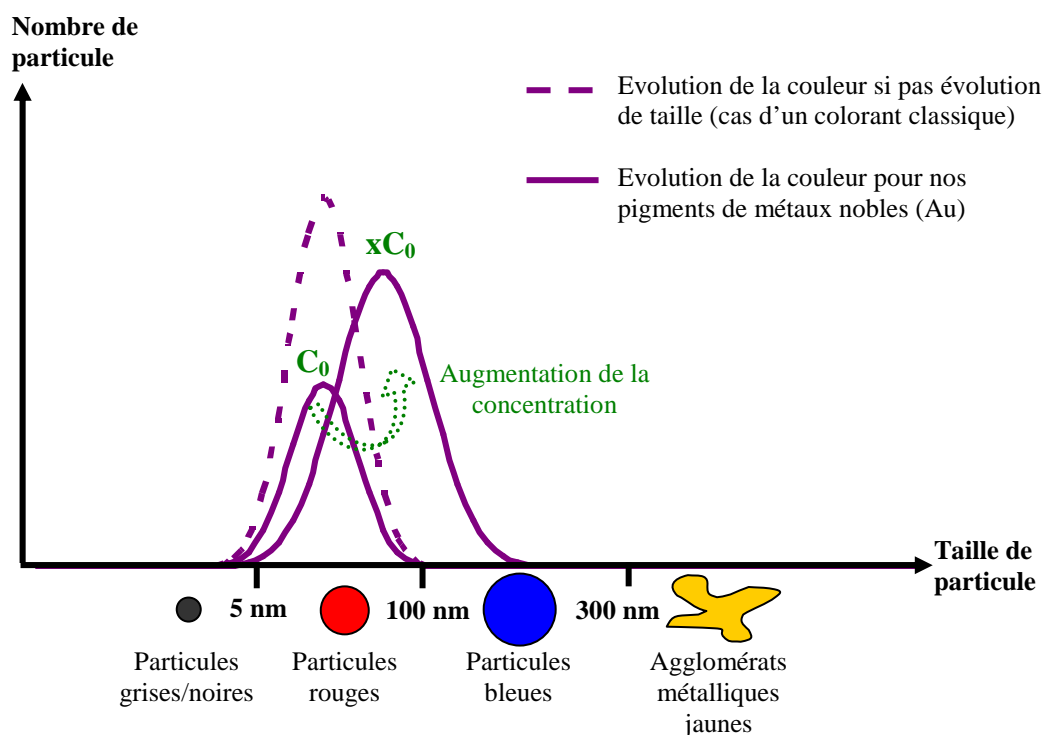


Figure 2 - 19 : Schéma de l'évolution de la taille des particules métalliques en fonction du nombre de particules

Afin de vérifier la quantité d'or que nous avons déposée sur les fibres de soie, par rapport à la concentration initiale de nos pâtes d'impression de sel d'or, nous avons réalisé des mesures en spectroscopie d'émission atomique ou ICP-AES<sup>iv</sup>.

Les résultats, obtenus sur des solutions de 10 mL contenant 1 cm<sup>2</sup> de soie imprimée par les nanoparticules d'or, sont montrés en Figure 2 - 20.

<sup>iv</sup> ICP-AES = Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, appelé couramment « torce à plasma »

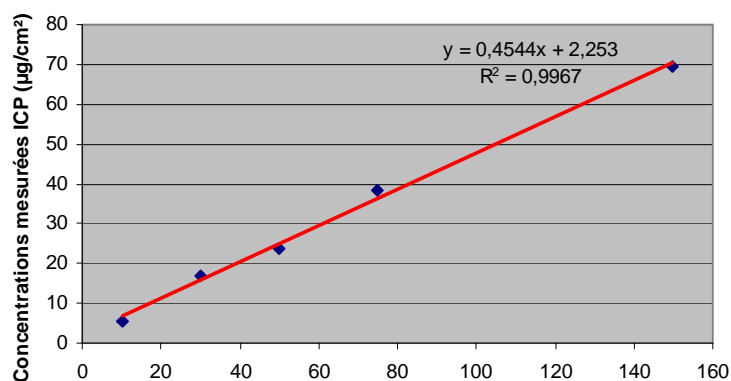


Figure 2 - 20 : Résultats des mesures ICP réalisées sur nos échantillons : concentrations mesurées en ICP en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de soie en fonction de la concentration en sel d'or de nos pâtes d'impression

Pour un échantillon de type Au x 100 on peut voir que l'on a déposé sur la soie une quantité d'environ  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de particules d'or sur la soie. Nous allons ainsi pouvoir déterminer si l'on a bien déposé la quantité d'or théoriquement attendue. En effet, la concentration en sel d'or de départ d'une pâte d'impression Au x 100 est de 27,6 mM, soit environ 10 g/L de sel d'or dans notre solution de départ. Or on sait que l'on dépose 80 g de pâte d'impression par  $\text{m}^2$  de soie, soit  $8 \text{ mg}/\text{cm}^2$  et que 1 mL de pâte d'impression correspond à 1 g. On a donc déposé  $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de sel d'or sur la soie. Or le pourcentage massique de l'or dans le sel étant d'environ 54%, on aboutit donc à une valeur de  $43 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  de particules d'or sur la soie. Les valeurs théorique et expérimentale concordent. Nous pouvons donc en conclure que nous déposons bien la quantité d'or attendue sur les fibres de soie. Il n'y a pas de pertes de matière lors du processus industriel.

Des réductions in-situ de nanoparticules métalliques ont été testées parallèlement sur différents types de tissus afin de voir si la technique pouvait être transférée.

Dans un premier temps, nous avons réalisés des impressions sur d'autres types de soie que le twill : des soies plus fines que le twill, comme le satin et le pongé (armure toile – paragraphe 2.1.4. du chapitre 1) et des soies plus épaisses telles que le façonné et le natté (dérivé de l'armure toile avec tissage de plusieurs fils en même temps). Sur les étoffes plus fines la dépose de pâte est plus forte que sur le twill ce qui induit une concentration plus importante en nanoparticules métalliques sur la soie. Sur les étoffes très épaisses, le phénomène contraire est observé puisque la dépose est moins importante que sur du twill à cause de l'épaisseur du tissu. On doit donc travailler avec un nombre de raclages plus important (6 au lieu de 4) pour atteindre une coloration suffisante et homogène.

Dans un second temps nous avons voulu développer davantage le procédé et le transférer sur d'autres types de textiles que la soie. Le coton et le polyamide ont fait l'objet de nos premiers essais. Pour cela, une solution Au x 50 a été imprimée sur ces deux types de tissus. La Figure 2 - 21 nous montre les résultats ainsi obtenus.



*Figure 2 - 21 : Photos des résultats obtenus avec une impression de type Au x 50 sur coton (à gauche) et polyamide (à droite)*

Sur le coton nous n'avons pas obtenu un bon rendement de couleur, les coloris sont fades, délavés et grisâtres. Nous pensons que nous formons peu de particules et qu'elles sont trop stabilisées par les fonctions de la cellulose du coton, ce qui empêche leur croissance. On a donc de petites nanoparticules d'or, d'où la coloration grise du coton. Quant au polyamide, nous avons obtenu une coloration violette foncée très intense. Dans ce cas nous pensons que la coloration est due à la formation d'un grand nombre de particules avec une forte dispersion de taille. Ces deux hypothèses ont pu être vérifiées par une observation au microscope électronique à balayage sous pression contrôlée ou ESEM<sup>v</sup> (Annexe 3). Les images obtenues sont présentées en Figure 2 - 22 et Figure 2 - 23.

---

<sup>v</sup> Environmental Scanning Electron Microscopy

---

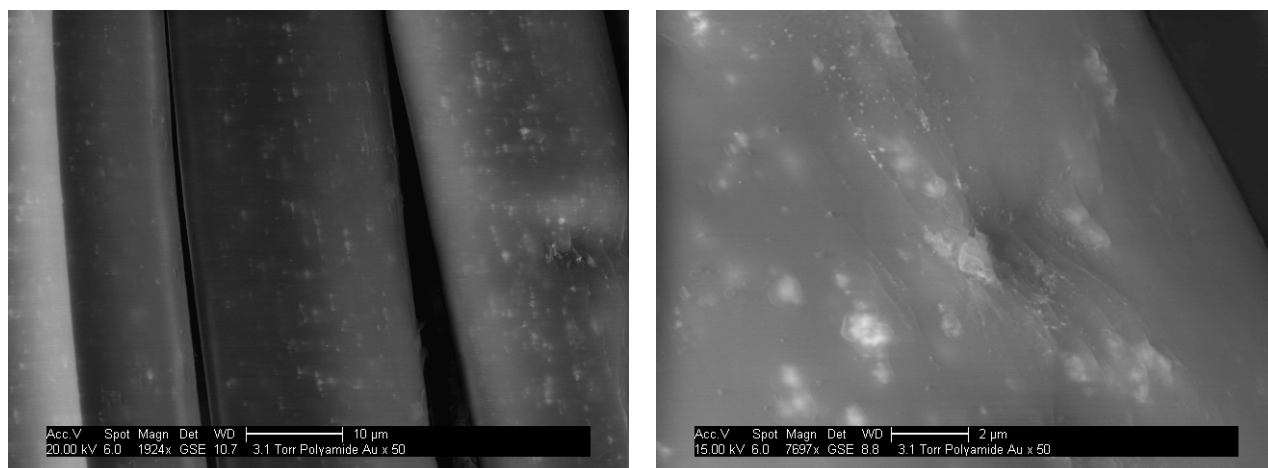


Figure 2 - 22 : Photo MEB d'un échantillon de polyamide coloré avec une pâte d'impression de type Au x 50

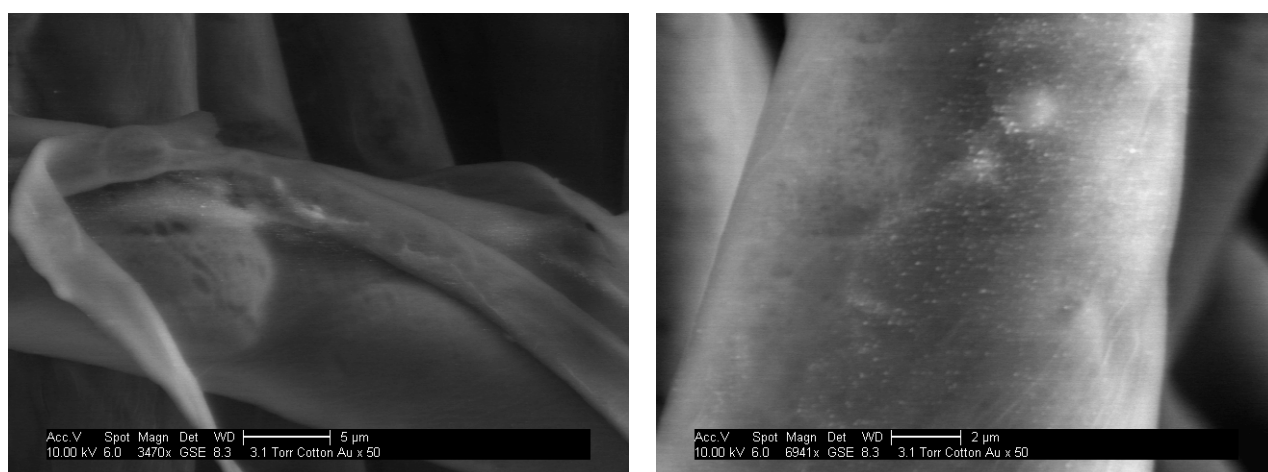


Figure 2 - 23 : Photo MEB d'un échantillon de coton coloré avec une pâte d'impression de type Au x 50

Enfin, des essais ont été réalisés sur nomex<sup>vi</sup> et cachemire mais les couleurs obtenues sont fades.

Ce que nous pouvons conclure de ces essais est que le phénomène de coloration est plus intense sur la soie dans ces conditions que sur la plupart des autres tissus. Des premiers effets de teintes apparaissent sur les autres tissus mais une optimisation reste nécessaire. Les fonctions amines de la soie, ou les autres composés chimiques associés à la fibre naturelle, semblent jouer un rôle très important dans la réduction de nos nanoparticules métalliques.

---

<sup>vi</sup> Le nomex est une marque de fibres synthétiques utilisée dans la fabrication de vêtements de pompier

---

### 4.2.2. Synthèse in-situ de nanoparticules d'argent

Tout d'abord, une première série d'impressions a été réalisée afin de vérifier que l'argent pouvait être réduit de la même manière que l'or, c'est-à-dire uniquement grâce à la soie, à l'épaississant et au processus de fixage (vapeur d'eau associée à la température). Des solutions de type Ag x 30, x 50 et x 100 ont donc été préparées avec comme précurseur d'argent, le nitrate d'argent, de formule  $\text{AgNO}_3$ . Une fois imprimées sur soie, puis fixées et lavées, nous avons pu vérifier la faisabilité du procédé sur l'argent puisqu'en effet, les solutions incolores (ou plutôt blanches, couleur de l'épaississant) sont devenues beiges/jaunes légèrement dorées pour les fortes concentrations (Figure 2 - 24 – Gauche). Ce résultat est donc très prometteur et nous avons donc imprimé deux concentrations en nitrate d'argent supplémentaires afin d'obtenir des coloris plus intenses. C'est ainsi que des solutions de type Ag x 150 et Ag x 200 ont été préparées et imprimées sur soie (Figure 2 - 24- Droite).

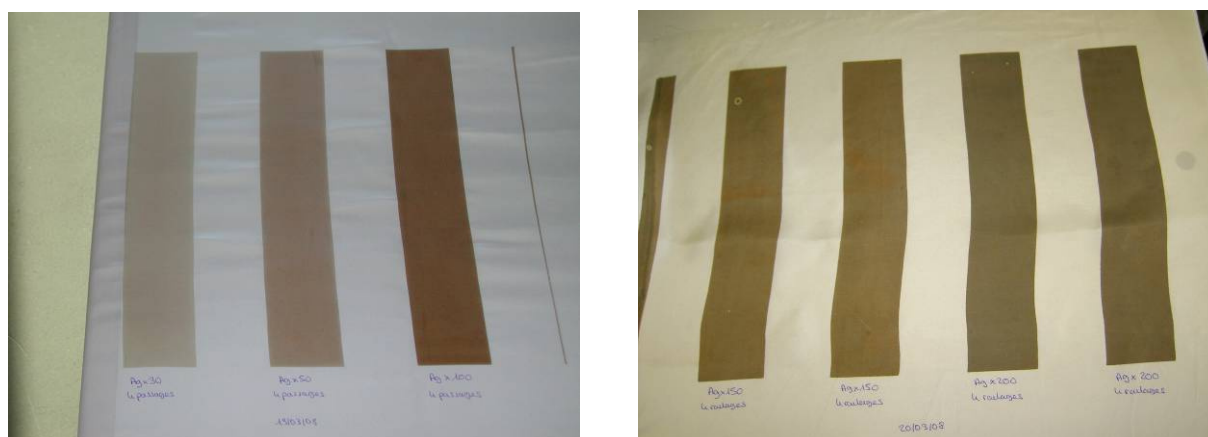


Figure 2 - 24 : Résultats d'impression sur soie de solutions de type Ag x 30, x 50, x 100, x 150 et x 200 (de gauche à droite)

Les couleurs obtenues sont en effet plus intenses et tendent vers le kaki, voire le bronze pour les fortes concentrations. Cependant, un problème a pu être mis en évidence. En effet, les solutions n'étant pas préparées à l'abri de la lumière pour des raisons de faisabilité industrielle et l'argent étant beaucoup plus photosensible que l'or, des tâches plus ou moins foncées ainsi que des auréoles plus claires, apparaissent sur les zones de soie colorées, rendant la coloration inhomogène, contrairement aux résultats obtenues avec l'or. Ces tâches sont probablement dues à une inhomogénéité de concentration de nos solutions de départ (mélange plus délicat) qui, exposées à la lumière, sont le siège de germinations plus ou moins importantes selon les endroits. Une nouvelle gamme de concentration a donc été réalisée afin de vérifier cette inhomogénéité des colorations. Nous avons même élargie la gamme en allant

jusqu'à des concentrations Ag x 300 et x 400. En plus du problème récurrent de couleurs inhomogènes sur la soie, nous n'avons pas obtenu les mêmes coloris d'une fois à l'autre. En effet, cette deuxième gamme à base d'argent a donné des couleurs plus intenses. L'argent seul semble donc vraiment difficile à mettre en œuvre à cause de son instabilité. Afin de le stabiliser, un essai de complexation par l'ammoniac a été réalisé sur une solution de type Ag x 200. La réaction de complexation des ions  $\text{Ag}^+$  est la suivante :



Nous avons ainsi obtenu, avec un ajout d'ammoniac en proportion stœchiométrique, une couleur assez jolie tirant vers le bronze, peu détériorée par l'ammoniac par rapport aux résultats obtenus avec l'or (Figure 2 - 25).

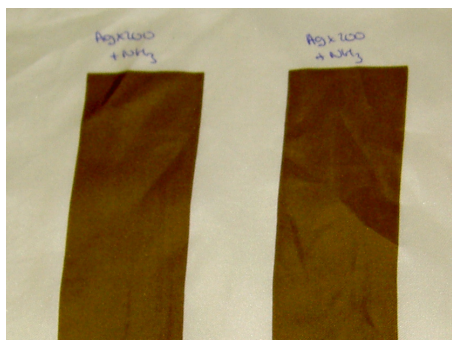


Figure 2 - 25 : Photo d'un échantillon de type Ag x 200 stabilisé par de l'ammoniac

Afin d'élargir toujours plus la gamme de couleurs, des essais avec des mélanges à base d'or ont été réalisés.

### 4.2.3. Synthèse in-situ de nanoparticules à base d'alliages de type AuAg, AuPt et AuPd

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques dépendent de leurs compositions. Afin d'élargir notre gamme de couleurs pour développer des possibilités d'applications à base de nos colorations, nous avons fait des essais avec des alliages métalliques, tous à base d'or puisque la couleur que nous voulions le plus atteindre était le rouge. En effet, nous avons vu que les nanoparticules à base d'or seul donnaient des couleurs entre le rose pâle et le violet, sans passer par un rouge intense. Nous avons donc pensé à tester des mélanges d'or avec de l'argent, du platine et du



palladium afin de déplacer la bande d'absorption plasmon des nanoparticules synthétisées et ainsi de faire varier leurs couleurs.

Afin de synthétiser in-situ sur la soie des nanoparticules d'alliage or/argent (nous parlerons de nanoparticules de type AuAg dans la suite), deux méthodes ont été envisagées. Pour la première, le protocole de synthèse est le même que celui utilisé lors de la synthèse de nanoparticules d'or seul ou d'argent seul. La seule différence réside dans le fait que la pâte d'impression est préparée à base d'un mélange de sels d'or  $\text{NaAuCl}_4$  et d'argent  $\text{AgNO}_3$  dans les proportions souhaitées. De ce fait, il existe un problème d'incompatibilité entre les deux sels métalliques entrant en jeu puisqu'il risque de se former un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ , rendant la mise en œuvre délicate et risquant de provoquer d'éventuels soucis de reproductibilité. En ce qui concerne la seconde méthode que nous avons envisagée, il s'agit de procéder à une superposition d'une solution de sel d'argent  $\text{AgNO}_3$  sur une impression préalable à base de sel d'or  $\text{NaAuCl}_4$ . On pourrait ainsi faire varier les concentrations des différentes pâtes d'impression, mais aussi le nombre de raclages de chacune d'elle. Ce procédé permettrait d'éviter la formation de chlorure d'argent puisque les deux sels ne seraient pas mis en présence en milieu liquide.

Une première série d'essais a été réalisée pour des échantillons de types AuAg(90/10) x 50 et x 100. La couleur obtenue pour AuAg(90/10) x 50 est beaucoup plus rouge que les résultats obtenus pour Au x 50 seul. Les résultats obtenus avec les mêmes compositions mais avec une concentration x 100, sont encore plus parlant puisqu'on obtient une coloration rouge framboise suite à la réduction du mélange d'or et d'argent, au lieu du violet que nous avons obtenu avec Au x 100 seul. Ces résultats sont montrés sur les photos de la Figure 2 - 26 où on peut voir la comparaison entre Au et AuAg(90/10) x 50 (en bleu) et Au et AuAg(90/10) x 100 (en vert).

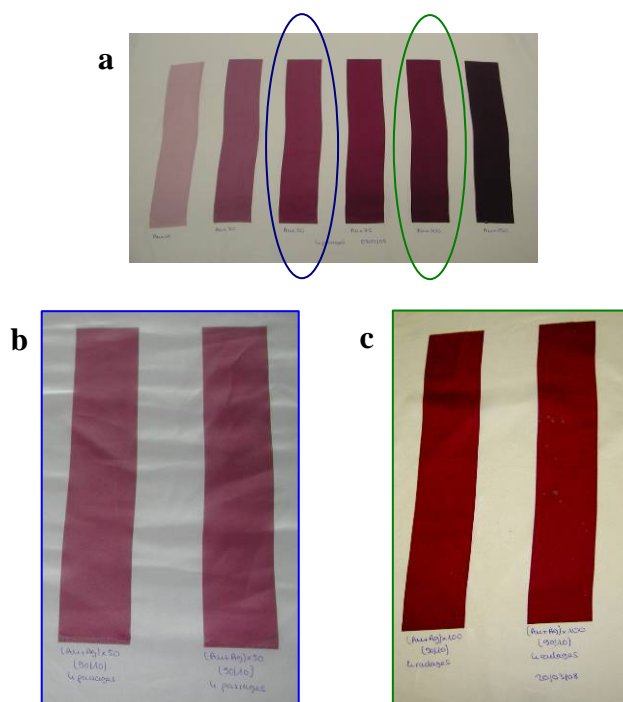
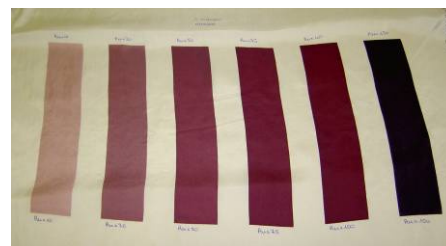
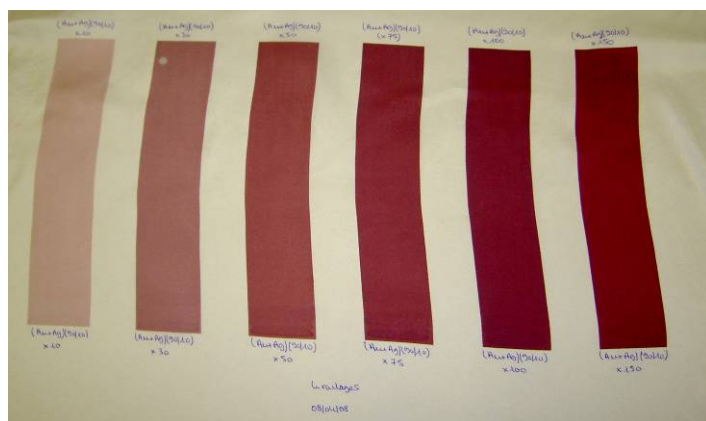


Figure 2 - 26 : Gamme de concentration Au x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la couleur obtenue avec des échantillons de types (b) AuAg(90/10) x 50 et AuAg(90/10) x 100

Malgré le problème de précipitation du chlorure d'argent que l'on craignait, on peut voir que l'on déplace tout de même la couleur vers le rouge. Ces mélanges d'or et d'argent nous permettent donc d'espérer pouvoir étendre la gamme de couleurs.

En parallèle à ces essais, nous avons tenté de faire des essais en superposition. Pour cela, une solution de type Ag x 50 est imprimée en superposition d'une solution Au x 50 avec des nombres de raclages différents. Deux combinaisons ont été testées : 3 raclages d'Au x 50 superposés par 1 raclage d'Ag x 50 ; et 2 raclages de chacune des solutions. Les résultats n'ont pas montré un grand intérêt pour cette méthode puisque les couleurs obtenues sont très ressemblantes, voire même identiques, à un échantillon de type Au x 50 sans superposition d'argent. Cette manière de procéder n'a donc pas été retenue pour la suite des expériences.

Suite aux premiers résultats obtenus avec des mélanges d'or et d'argent, une série d'échantillons de type AuAg(90/10) de concentrations x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 a été imprimée. Les résultats sont présentés en Figure 2 - 27.



Rappel résultats avec Au

Figure 2 - 27 : Gamme de couleurs obtenues avec des mélanges de types AuAg(90/10) à différentes concentrations : x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la gamme de couleurs obtenues avec des échantillons de types Au, pour les mêmes concentrations

Dans ce cas, avec des mélanges d'or et d'argent (90/10), au lieu d'obtenir des colorations violettes lorsqu'on augmente la concentration en sels métalliques dans le but d'augmenter l'intensité, on peut constater que l'on conserve une coloration beaucoup plus rouge qu'avec les solutions de type Au seul. Des analyses en absorption UV-Visible ont été réalisées et ont permis de confirmer ces observations. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 2 - 28 et permettent de constater une différence considérable avec les spectres obtenus précédemment pour les échantillons de type Au seul (Figure 2 - 18). En effet, pour les échantillons de type AuAg, les bandes d'absorption sont en moyenne plus fines, de l'ordre de 170 nm pour les trois échantillons analysés. La différence est particulièrement notable pour l'échantillon de concentration x 50 pour lequel on ne constate pas d'élargissement de bande très important comme pour Au x 50. Ceci est en adéquation avec notre observation de coloration plus rouge puisque dans ce cas on absorbe uniquement le bleu.

Comme le montre le schéma de la Figure 2 - 29, notre hypothèse serait que l'on ait formé des particules en moyenne plus petites et plus monodisperses en taille, d'où la coloration plus rouge des échantillons.

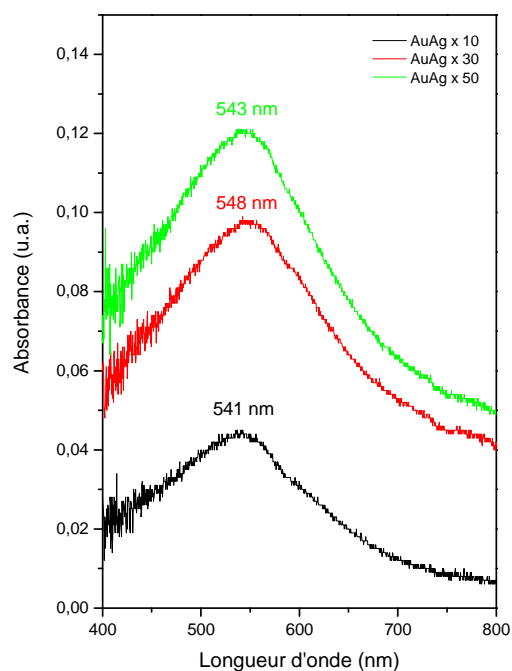


Figure 2 - 28 : Spectres d'absorption UV-Visible de trois échantillons de type AuAg(90/10) x 10, x 30 et x 50

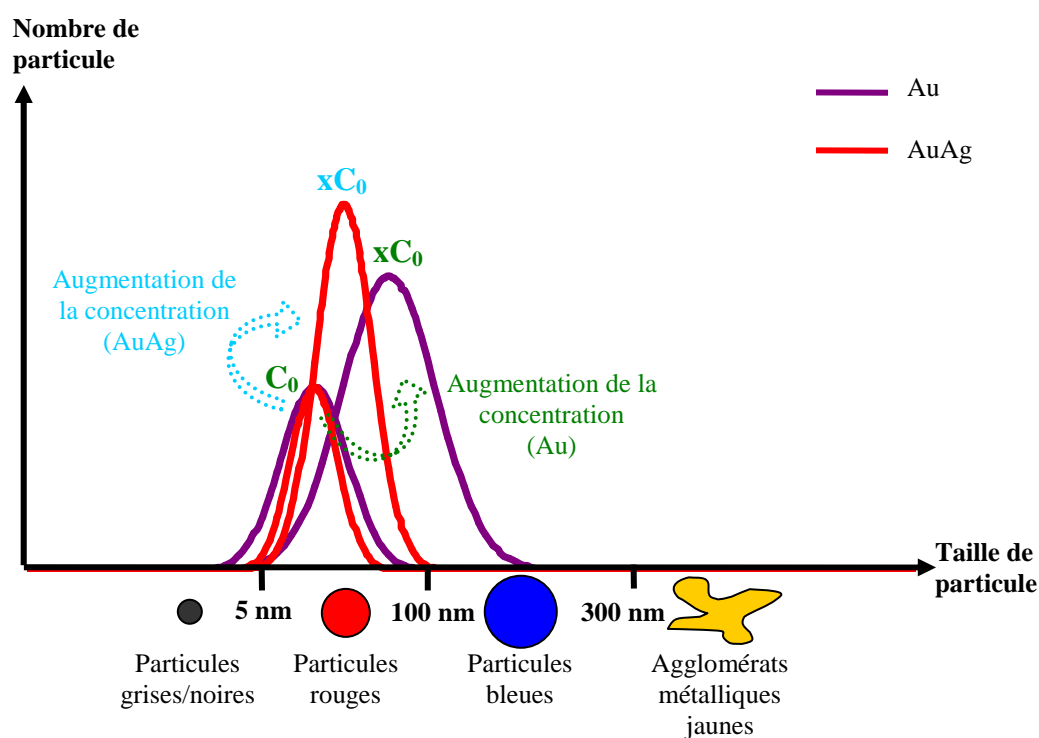


Figure 2 - 29 : Schéma de l'évolution de la taille des particules de type Au en fonction du nombre de particule (violet) en comparaison avec des particules du type AuAg (rouge)

Suite à ces résultats très encourageants nous avons voulu nous rapprocher encore plus du rouge en jouant sur la concentration en argent dans nos solutions [7]. Pour cela nous nous

sommes fixés une concentration, AuAg x 100, pour laquelle nous avons fait varier le rapport or/argent. Trois compositions ont été testées : 95/5, 90/10 et 85/15. Les résultats ainsi obtenus sont présentés en Figure 2 - 30. Pour une composition avec 5% molaire d'argent dans le mélange, nous obtenons un beau rouge vif. Pour 10% molaire d'argent dans le mélange, un rouge moins vif, tirant plus vers le violet (entre un Au x 75 et un Au x 100) est obtenu. Enfin, pour une composition avec 15% d'argent, nous avons un violet se rapprochant beaucoup de celui obtenu pour un échantillon de type Au x 100 seul. Donc plus la composition en argent est importante dans notre solution, plus on se rapproche du violet obtenu pour l'or seul. Ce résultat est le contraire de ce qui a été décrit dans la littérature, et donc de ce à quoi on s'attendait. Une hypothèse sur ce résultat serait que cette évolution inverse de la couleur avec l'augmentation de la quantité d'argent dans la solution serait due au précipité de chlorure d'argent qui se forme probablement de plus en plus. On a donc de moins en moins d'argent libre dans la solution pour influencer la couleur vers le rouge. C'est donc la composition 95/5 qui sera exploitée dans la suite du travail.

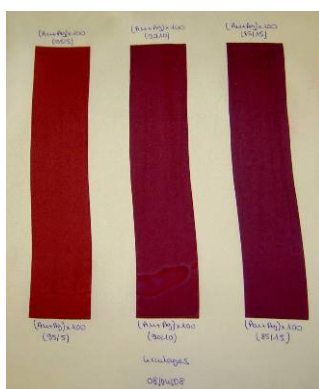
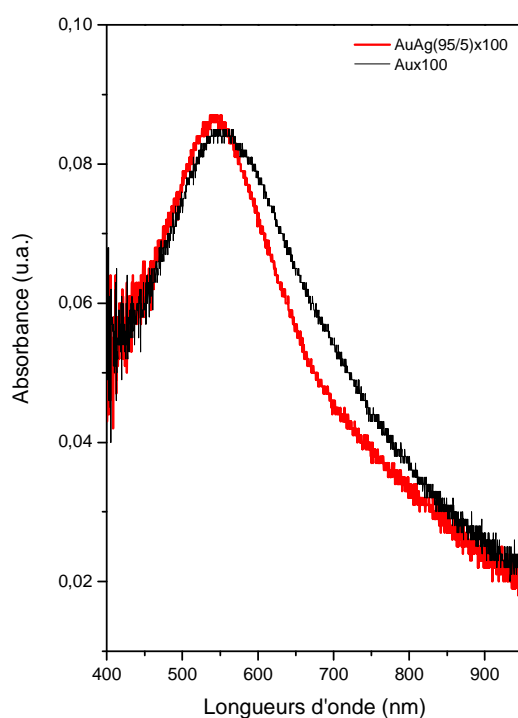


Figure 2 - 30 : Couleurs obtenues avec des échantillons de types AuAg x 100 avec différents ratio or/argent : 95/5, 90/10, 85/15

Nous avons vu qu'en ajoutant une petite quantité de sel d'argent dans nos solutions de sel d'or nous sommes passés de colorations violettes à des colorations beaucoup plus rouges. On déplace la couleur beaucoup moins vite vers le violet que pour l'or seul. Cela impliquerait la formation de particules beaucoup plus petites et homogènes en taille avec des mélanges AuAg que les particules issues des solutions d'or seul (Figure 2 - 29). Cette hypothèse a été confirmée par des spectres UV-Visible qui montrent une bande d'absorption affinée par rapport à celle caractéristique de Au seul. On pense que cette différence de morphologie des particules s'expliquerait par la présence de germes d'argents autour desquels l'or s'est accroché pour croître.

Une étude plus complète entre Au x 100 et AuAg x 100 a été réalisée (concentration pour laquelle la différence de couleur est la plus caractéristique).

Le spectre d'un échantillon de type Au x 100 (noir), présenté à la Figure 2 - 31, montre une bande d'absorption plasmon relativement large (environ 190 nm) à environ 550 nm. Cet échantillon apparaît donc bien rouge/violet. La coloration de ces échantillons n'est en effet pas pure, elle apparaît entre du rouge et du bleu (= violet) à cause de la largeur de la bande plasmon qui s'étale sur un grand intervalle de longueurs d'onde. Les échantillons de types AuAg(95/5) nous sont quant à eux apparus d'une couleur beaucoup plus pure, plus rouge. Ceci est également confirmé par le spectre d'absorption d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 100 en comparaison avec le précédent spectre d'un échantillon de type Au x 100 (Figure 2 - 31). On peut constater que la bande d'absorption de l'échantillon de type AuAg a son maximum d'absorption légèrement décalé vers les plus petites longueurs d'onde, et donc vers une coloration plus rouge. Elle présente également une bande d'absorption plasmon plus fine (environ 168 nm) que celle représentant l'échantillon de type Au. Cette différence de largeur de bande explique la coloration plus pure, vers le rouge, des échantillons de type AuAg.



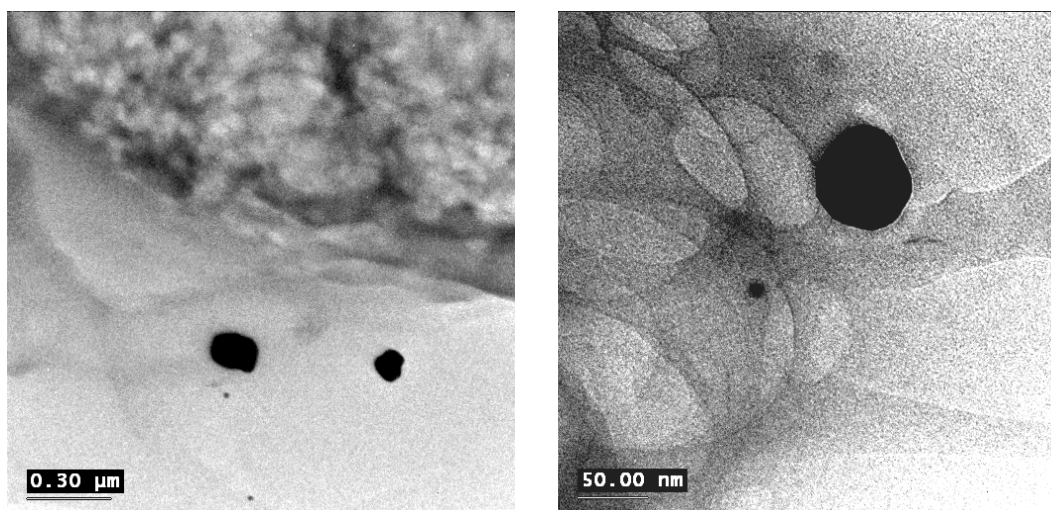
*Figure 2 - 31 : Spectres d'absorption d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 100 (rouge) sur Twill en comparaison avec un échantillon de type Au x 100 (noir) sur Twill*

Des études complémentaires par microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées afin de vérifier les hypothèses émises suite à l'observation à l'œil de nos colorations à base d'or et de mélange d'or et d'argent.

Les deux mêmes échantillons ont donc été analysés par cette technique de microscopie dont la résolution permet de voir de très petites particules, puis nous les avons comparés entre eux.

Cette méthode ne permet pas d'observer le tissu de soie dans son ensemble. Pour cela, une fibre de soie est prélevée de l'échantillon à analyser, puis déchiquetée afin de ne récupérer que d'infimes morceaux de fibre. Ils sont ensuite dispersés dans de l'éthanol. Enfin, on prélève une goutte d'éthanol contenant des morceaux de fibres et on la dépose sur la grille d'observation. On laisse évaporer le solvant avant l'observation.

Des photos résultant de nos observations pour les deux échantillons étudiés sont présentées en Figure 2 - 32 et Figure 2 - 33. Il s'agit d'une sélection de photos, mais plusieurs observations du même ordre ont pu être réalisées à différents endroits dans le but de vérifier qu'elles ne sont pas localisées à un endroit particulier des échantillons.



*Figure 2 - 32 : Photos MET d'un échantillon de type Au x 100*

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 2 - 32, les particules qui se forment pour un échantillon de type Au x 100 ne sont pas homogènes en taille. Sur la photo de gauche on peut voir que l'on a des particules de 110 et 160 nm de diamètre (particules bleues) côtoyant des particules beaucoup plus petites de 10 à 20 nm de diamètre (particules rouges). Ce même phénomène est observé sur la photo de droite où une particule de 70 nm environ s'est formée

à côté d'une petite particule de 10 nm seulement. Cette dispersion en taille explique la coloration violette de nos échantillons préparés avec une telle concentration de particules d'or. Ceci est en effet dû au mélange de coloration rouge des petites particules avec la coloration bleue émanant des plus grosses.

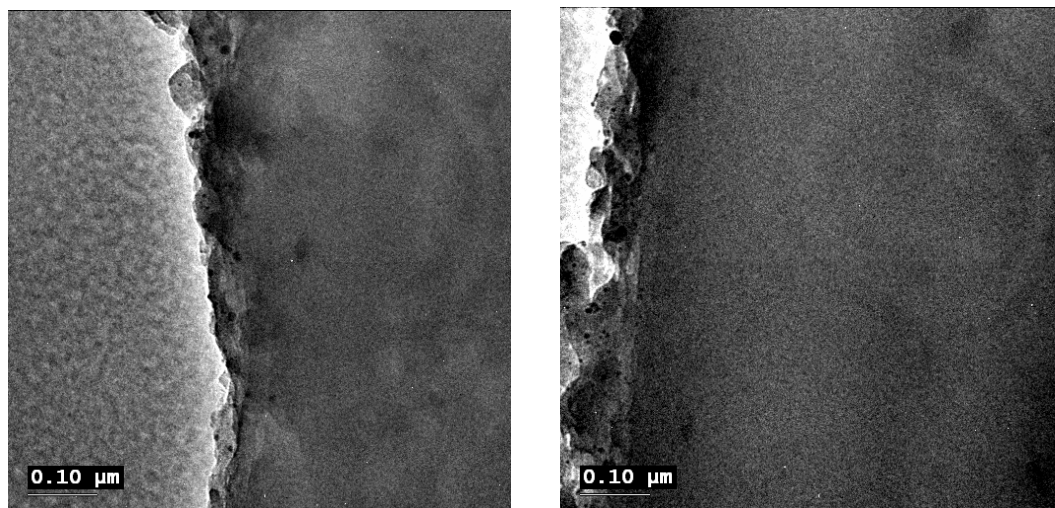


Figure 2 - 33 : Photos MET d'un échantillon de type AuAg(90/10) x 100

En ce qui concerne les particules observées sur un échantillon de type AuAg(90/10), la Figure 2 - 33 nous permet de constater que nous avons formé de toutes petites particules d'environ 10 nm de diamètre (particules rouges). Ces particules semblent être très homogènes en taille. En effet, contrairement aux photos précédentes d'un échantillon de type Au x 100, nous n'avons pas de très grosses particules se mélangeant aux plus petites. Cette homogénéité en taille des particules confère la coloration rouge intense observée sur la soie imprimée avec une telle composition de pâte pigmentaire. Nous n'avons plus la contribution bleue des grosses particules qui influence la coloration finale obtenue.

Ces observations au microscope électronique en transmission nous permettent donc de confirmer l'hypothèse émise sur la taille des particules formées en fonction de la composition en sels métalliques qui influence ainsi la coloration finale de la soie. Une des hypothèses qui n'a pas encore pu être vérifiée concerne la raison pour laquelle on a des particules beaucoup plus homogènes en taille pour les échantillons de type AuAg que pour les échantillons de type Au : on pense toujours que l'on forme des petits germes d'argent sur lesquels l'or va croître. On contrôle ainsi la taille des particules grâce aux germes d'argent.

Afin de connaître la morphologie des particules d'argent seul, nous avons observé un échantillon de type Ag x 100. Les photos obtenues sont montrées en Figure 2 - 34.



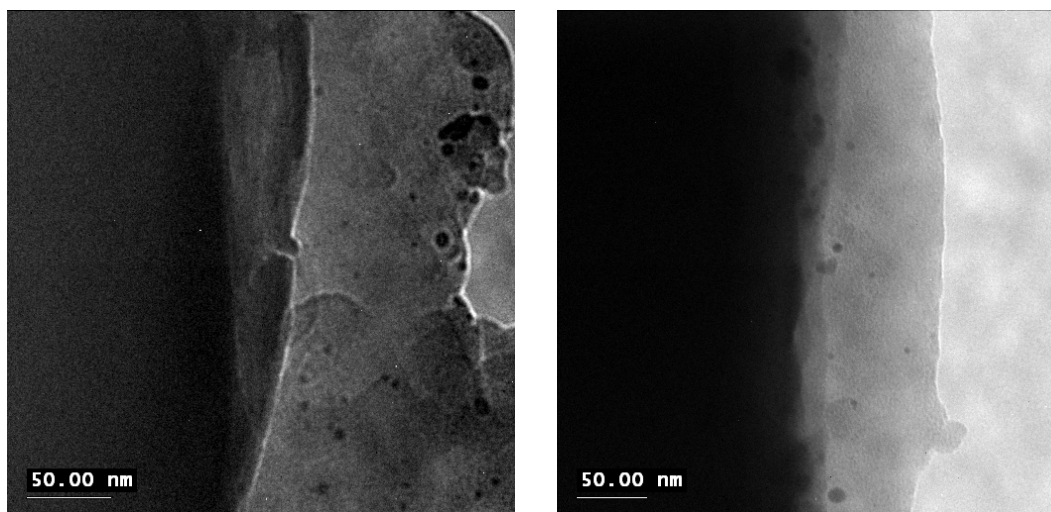


Figure 2 - 34 : Photos MET d'un échantillon de type Ag x 100

On peut constater que les particules d'argent sont de tailles beaucoup plus homogènes et plus petites que les particules d'or seul. En effet, on peut voir sur les photos de la Figure 2 - 34 qu'on a formé des particules de seulement quelques nanomètres : environ 7 nm de diamètre pour les plus grosses et seulement 2 nm de diamètre en ce qui concerne les plus petites. Ceci peut apporter un début d'élément de réponse à l'hypothèse formulée précédemment : de part la morphologie des particules d'argent seul, il semble en effet possible que celui-ci, formant des particules très petites et homogènes en taille, ait pu servir de germe et ainsi contrôler la taille des particules de type AuAg.

Ces analyses complémentaires permettent de confirmer le schéma explicatif (Figure 2 - 29) sur l'évolution des couleurs de nos échantillons en fonction de la composition en or ou or/argent que nous avons extrapolé à partir de nos observations.

Suite à tous ces résultats obtenus avec des mélanges d'or et d'argent, des essais à base de mélanges d'or et de platine ont été également réalisés. En effet, dans la littérature nous avons vu qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules de type AuPt [8]. Le but de ces expériences à base de mélanges or/platine est de voir si le platine peut influencer la couleur de la même manière que l'argent pour encore élargir la gamme de couleurs. L'avantage de cette composition est qu'il n'y aura pas de précipité possible entre les sels métalliques utilisés, le chlorure d'or  $\text{NaAuCl}_4$  et le chloroplatinate d'ammonium  $[\text{NH}_4]_2[\text{PtCl}_6]$ .

Un premier essai a été réalisé avec une composition AuPt(90/10) x 50 en comparaison avec des échantillons de type Au x 50 et AuAg(90/10) x 50. La couleur ainsi obtenue est effectivement plus rouge que celle issue de la composition en or seul, mais nous n'avons pas

observé de différence notable entre les compositions AuAg et AuPt. Ce type de mélange AuPt ne semble donc rien apporter en terme de développement de gamme coloristique puisque la couleur obtenue semble similaire à un mélange AuAg pour une même concentration en sels métalliques. Il demeure néanmoins intéressant à conserver pour sa facilité de mise en œuvre (pas de formation de précipité entre les deux sels métalliques). En effet, nous avons vu que l'argent n'agissait plus sur la couleur au bout d'un certain taux d'argent dans l'or à cause de la possible formation d'un précipité de chlorure d'argent. Avec les mélanges de type AuPt, nous pourrions peut-être accéder à un éventail plus large de compositions et donc de couleurs.

Nous avons donc réalisé de nouveaux essais avec des mélanges à base d'or et de platine dans différentes proportions. Pour cela, sept solutions de type AuPt x 75 avec 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% et 80% de platine ont été préparées et imprimées sur soie. Les résultats sont présentés en Figure 2 - 35.



Figure 2 - 35 : Photo des échantillons de type AuPt x 75 avec 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% et 80% de platine

On obtient des couleurs plus rouges qu'avec de l'or seul mais elles paraissent néanmoins moins rouges que celles issues des mélanges d'or et d'argent. En effet, les coloris semblent blanchis et donc apparaissent plus ternes. Cela est probablement dû au platine qui est jaune presque blanc lorsqu'il est imprimé seul, de la même manière, sur la soie (Figure 2 - 36). Par contre, les couleurs sont une nouvelle fois parfaitement homogènes.

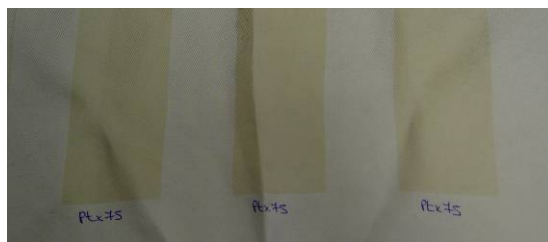
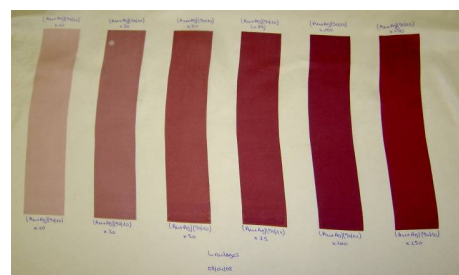
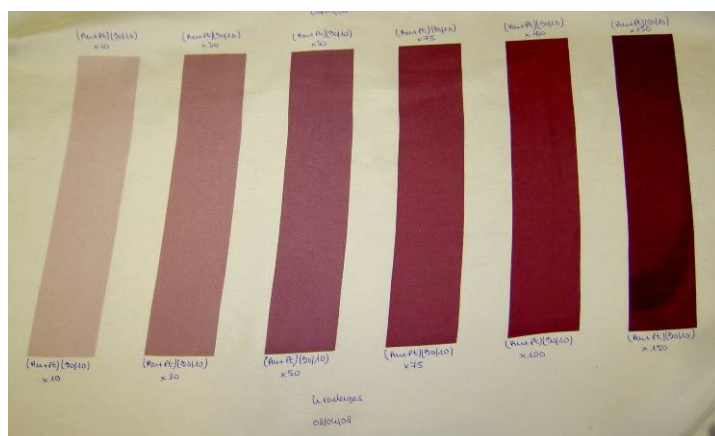


Figure 2 - 36 : Photo d'un échantillon de type Pt x 75 fixé et lavé

Parallèlement à cet essai, une gamme d'échantillon AuPt(90/10) avec des concentrations différentes : x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 a été réalisée. Comme le montre la Figure 2 - 37 les couleurs obtenues sont très homogènes mais un peu moins rouges, ou roses selon la concentration, que pour les mélanges or/argent. Ce phénomène est surtout visible aux plus faibles concentrations.



Rappel résultats avec AuAg(90/10)

Figure 2 - 37 : Gamme de couleurs obtenues avec des mélanges de types AuPt (90/10) à différentes concentrations : x 10, x 30, x 50, x 75, x 100 et x 150 en comparaison avec la gamme de couleurs obtenues avec des échantillons de types AuAg(90/10), pour les mêmes concentrations

En conclusion de ces différents essais avec des mélanges or/platine nous pouvons dire que malgré l'obtention de couleurs parfaitement uniformes nous ne continuerons pas à développer ces compositions puisqu'elles sont néanmoins plus ternes et donc moins belles. Elles n'ont pas non plus permis d'élargir la gamme de couleurs. De plus, du point de vue industrialisation, le platine est un métal très cher, qu'il serait difficile d'utiliser en grande quantité.

Des essais avec du palladium seul et un alliage AuPd [8] ont aussi été réalisés dans le même but que le platine, ce dernier étant bien moins onéreux, et permettant peut être d'obtenir de belles couleurs, toujours sans problème de précipitation entre sels métalliques. Ces essais, présentés en Figure 2 - 38, n'ont pas donné le résultat espéré puisque les coloris obtenus sont

jaunes pâles pour le palladium seul et rosés (voir violets pour les plus fortes concentrations) pour les mélanges AuPd. De plus, les coloris obtenus sont très inhomogènes en comparaison avec les résultats que l'on a pu obtenir pour les autres compositions (Au, AuAg, AuPt).



Figure 2 - 38 : Photo des échantillons de type Pd (à gauche) et AuPd(95/5) (à droite) avec des concentrations  $x$  10,  $x$  30,  $x$  50,  $x$  75 et  $x$  100

Ces différentes expériences ont permis de montrer que la méthode de synthèse fonctionnait aussi bien pour les impressions à base de métaux nobles seuls que pour les alliages. On obtient effectivement différentes couleurs, suffisamment intenses, selon la concentration et la composition des pâtes d'impression. La gamme de coloration reste néanmoins limitée à du rose, du rouge, du violet, du jaune, voire du bleu, accessibles par le biais de colorants classiques. En revanche, on a pu remarquer que c'est la variation importante des tailles de particules, liée au plasmon de l'or, qui modifie la couleur. C'est pour cette raison qu'une étude à plus fortes concentrations a été réalisée, afin de voir si cette influence de l'effet plasmon sur nos colorations permettait d'accéder à des effets innovants.

### 4.3. Effet des fortes concentrations en métaux nobles

Une série d'essais a donc été réalisée avec des plus fortes concentrations en sels métalliques afin de toujours plus élargir la gamme de couleurs obtenues et d'éventuellement développer des effets de couleur non accessibles avec des colorants classiques. Pour cela, des solutions de types AuAg(95/5)  $x$  100 (pour la reproductibilité),  $x$  200,  $x$  300,  $x$  500 et  $x$  1000 sont préparées et imprimées sur twill. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2 - 39.



Figure 2 - 39 : Photo des échantillons AuAg(95/5) x 100, x 200, x 300, x 500 et x 1000 après impression, fixage et lavage

L'échantillon de type AuAg(95/5) x 100 a pu mettre en évidence la reproductibilité du processus puisque la couleur obtenue ici est sensiblement la même que celle obtenue lors des essais précédents. A partir de l'échantillon AuAg(95/5) x 200, il semble que l'on perde de la couleur rouge puisque nous nous dirigeons vers une couleur violette. Les fortes concentrations ne semblent donc pas d'un grand intérêt d'un point de vue des couleurs obtenues si nous n'avions pas observé un effet changeant tout à fait remarquable selon l'orientation de la lumière en plus de la coloration, pour les échantillons AuAg(95/5) x 300 et x 500. Ceci n'est pas visible sur la photo puisque l'échantillon est fixe mais des études de la coloration d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 en fonction de l'angle d'observation ont été réalisées et ont en effet permis de vérifier une variation de couleur de l'échantillon entre du violet et du orangé (Figure 2 - 40). Ces mesures ont été réalisées avec un spectrophotogoniomètre dont le principe de mesure est explicité en Annexe 4. D'autres mesures sur d'autres échantillons ont été réalisées et seront décrites plus en détails, en même temps que cette mesure, dans le chapitre 3.

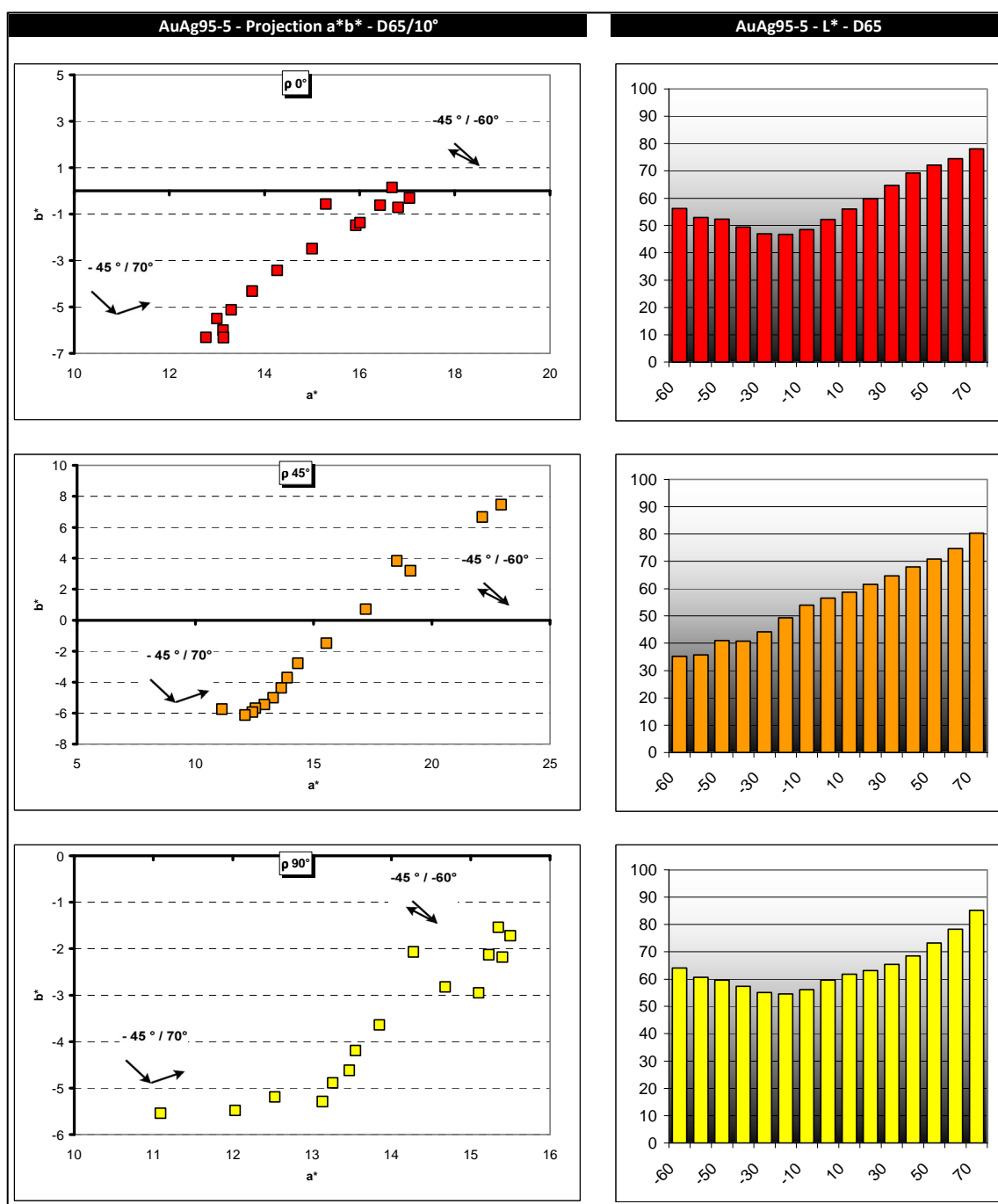


Figure 2 - 40 : Mesures au spectrophotogoniomètre de l'évolution de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 en fonction de l'angle d'observation

Quant à la concentration AuAg(95/5) x 1000, on peut voir qu'on perd complètement la couleur due à l'effet plasmon de l'or. En effet on obtient une coloration jaune, probablement due à la couleur de l'or métallique qui commence à se former au détriment de la couleur plasmon de l'or. En effet, on doit perdre l'effet plasmon des particules car elles doivent avoir une taille trop importante à cause de la concentration très élevée (agglomération).

La même série de tests a été réalisée avec des solutions à base d'or seul et donne des résultats similaires puisqu'on atteint une coloration jaune pour une concentration de l'ordre de  $\times 1000$ , en passant par des étapes avec des colorations changeantes en fonction de l'angle d'observation.

Jusqu'à présent, pour des concentrations allant jusqu'à environ  $\times 150$ , nous avons pu émettre des hypothèses concernant l'évolution de nos particules en fonction de la concentration. Elles ont pu être vérifiées par des caractérisations complémentaires sur nos tissus. Une nouvelle hypothèse, concernant les plus fortes concentrations est proposée ici. Il vient d'être constaté que lorsqu'on augmente encore la concentration en sels métalliques on observait une évolution de la couleur vers le jaune, en passant par un état intermédiaire avec une coloration parcourue de reflets orangés. Le schéma de la Figure 2 - 41 montre notre hypothèse d'évolution de la taille des particules en fonction de la couleur observée : lorsqu'on augmente la concentration en nanoparticules, on continue de former des particules de plus en plus grosses et polydisperses en taille. On se retrouve ainsi avec un mélange de particules encore plasmoniques qui donne la couleur des échantillons, et d'agglomérats métalliques qui confèrent leurs reflets métalliques à nos échantillons. Puis, à partir d'une concentration de l'ordre de  $\times 1000$  environ, on ne forme plus que de très gros agglomérats métalliques, d'où la coloration jaune des échantillons correspondants.

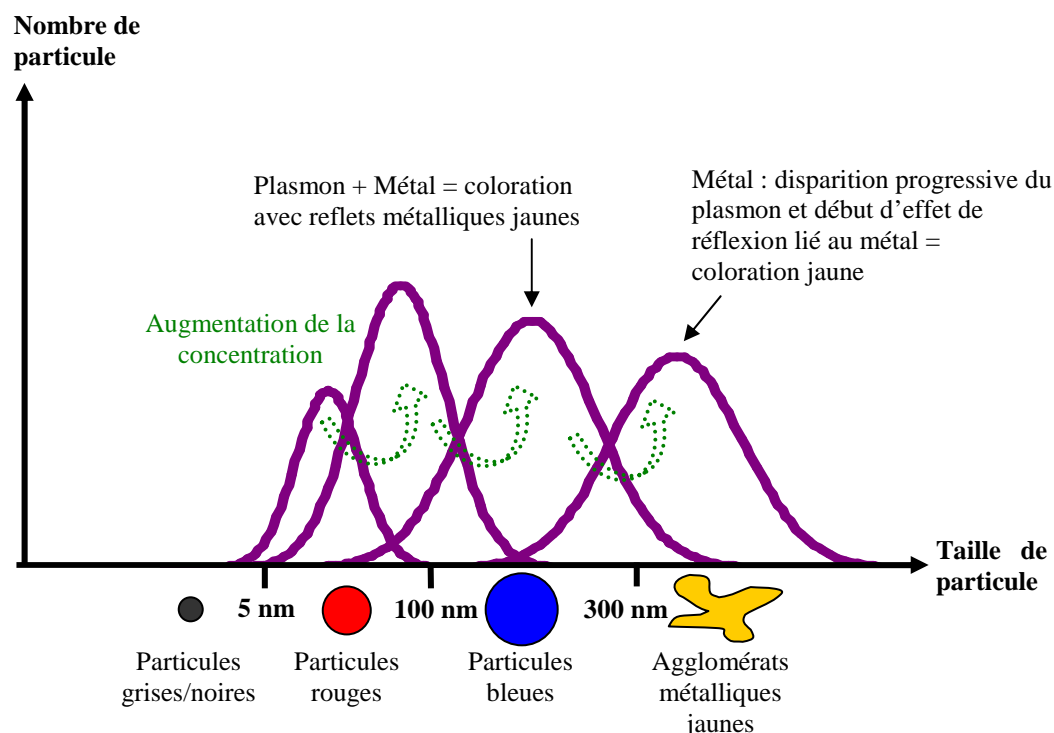


Figure 2 - 41 : Schéma de l'évolution de la taille des particules métalliques en fonction du nombre de particules pour les fortes concentrations

Avant de nous intéresser à la suite de l'étude il est important de faire un petit aparté sur l'épaississant textile utilisé. Nous avons vu lors de l'étude qu'en lavant les échantillons sur la chaîne de production, ce dernier n'est pas complètement éliminé, ce qui implique un touché un peu dur de la soie en fin de processus. Pour éliminer le RD.HT, épaississant semi-synthétique, il est en effet nécessaire de procéder à un lavage à l'eau ultra-douce. Pour s'affranchir de ce problème, un autre épaississant a été testé, il s'agit du guar (Figure 2 - 42), épaississant naturel, additionné de divers produit<sup>vii</sup> pour faciliter l'impression et la conservation. Le Guar est un polysaccharide éthérifié non ionique utilisé en production pour la fabrication des couleurs mères en colorants acides. Il permet lui aussi la réduction des nanoparticules métalliques et l'obtention de coloris similaires. De plus, il est plus facile d'utilisation, a une meilleure affinité avec nos sels (prévu pour supporter des pH acide, ce qui est le cas du chlorure d'or avec un pH d'environ 4) et s'élimine complètement au lavage. Tous ces atouts font que c'est cet épaississant qui sera utilisé pour toute la suite de notre étude.

<sup>vii</sup> Formule pour 1 kg : 50 g urée, 5 g antimousse (huile aliphatique avec émulsifiant), 20 g huile impression (hydrocarbures contenant émulsifiant non ionique), 6 g biocide, 125 g de guar, 794 g eau froide



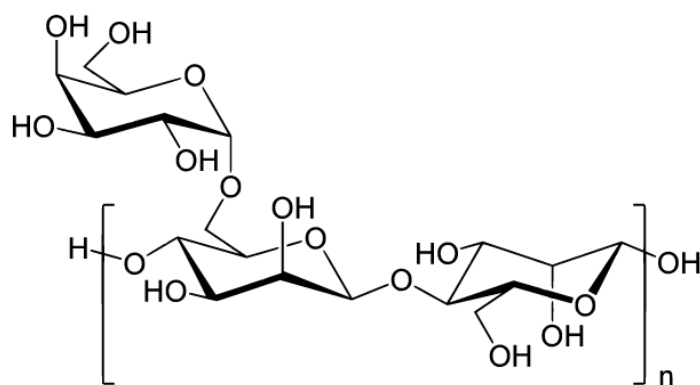


Figure 2 - 42 : Formule chimique de la molécule de Guar

#### 4.4. Conclusion et perspectives

Lors de cette étude, en plus d'une coloration intense de la soie, il a été mis en évidence la présence simultanée, pour des concentrations comprises entre x 300 et x 500, de particules de tailles plasmoniques et d'agglomérats métalliques générant un effet de réflexion. Cette morphologie hétérogène des particules est probablement à l'origine des reflets irisés (forte variation de couleur en fonction de l'angle d'observation) observés sur nos échantillons. D'autre part, il a été constaté une forte variation de la coloration des échantillons en fonction de la concentration puisqu'on peut passer du rose au jaune, simplement en augmentant fortement la concentration en métaux nobles. Ce phénomène est quant à lui à l'origine d'un effet de superpositions et dégradés. Ces deux effets innovants, puisqu'inaccessibles avec des colorants classiques, sont très intéressants d'un point de vu industriel et seront étudiés plus précisément dans le chapitre suivant.

## 5. Conclusion

Des trois approches de synthèses que nous avons testées c'est de loin la réduction in-situ des nanoparticules d'or sur soie sans réducteur qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants.

Nous n'avons pas obtenu de coloration rouge à base de ce type de pigments métalliques mais nous avons tout de même pu accéder à une gamme de couleurs intenses relativement large. En effet, il a été observé que la coloration de la soie dépendait fortement de la concentration en sel métalliques mais également de la composition. Ces deux facteurs ont une influence sur la taille des particules formées, et ainsi sur la couleur. Par l'utilisation de différentes concentrations de sel d'or, mais aussi d'argent et de mélanges à base de sels d'or et d'argent, de platine et de palladium, des colorations ont pu être obtenues, mais ne présentent pas d'effet particulier puisqu'elles sont réalisables par le biais de colorants classiques. Les concentrations permettant d'obtenir ces colorations sont comprises entre  $\times 10$  et  $\times 150$ .

Dans le but d'obtenir des effets innovants, des essais avec des plus fortes concentrations en pigments métalliques ( $\times 200$  à  $\times 1000$ ) ont été effectués et ont permis de révéler des nouveaux effets de couleur. Le chapitre suivant est d'ailleurs consacré à l'étude de ces deux effets : l'effet irisé et l'effet en superpositions et dégradés.

Pour finir, nos colorations à base de ces nanoparticules métalliques ont également des propriétés particulières de solidité à une exposition longue (144 heures) à la lumière, aux frottements secs et humides, et à l'eau. Ces solidités ne peuvent pas être atteintes avec des colorants classiques. Les résultats plus précis de ces essais de qualité seront explicités dans le chapitre 4.

## 6. Références

- 
- [1] Special Issue on « Synthesis and Plasmonic Properties of Nanostructures », *MRS Bulletin*, 30 (5) (2005)
- [2] Thèse de Xiaohua Huang, Georgia Institute of Technology (2006)
- [3] A. Sreekumaran Nair, T. Pradeep, I. Mac Laren, *J. Matter. Chem.*, 14, 857-862 (2004)
- [4] Xiaohui Ji et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13939-13948 (2007 )
- [5] L.H. Skibsted and Jannick Bjerrum, *Acta Chemica Scandinavica*, A 28, 764-770 (1974)
- [6] Chapman et Hall, **Dictionary of inorganic compounds** (1992)
- [7] Luis M. Liz-Marzan, *Langmuir*, 22, 32-41 (2006)
- [8] Victor Abdelsayed, Garry Glaspell, Minh Nguyen, James M. Howe and M. Samy El-Shall, *Faraday Discussions*, 138, 163-180 (2008)

CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENTS D'EFFETS  
INNOVANTS NON ACCESSIBLES AVEC DES  
COLORANTS CLASSIQUES

---



## 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, deux effets innovants, inaccessibles par le biais de colorants classiques, ont été mis en évidence pour des fortes concentrations en sels métalliques. Il s'agit d'une part d'un effet de changement de coloration des échantillons en fonction de l'angle d'observation, et d'autre part d'un effet d'addition des concentrations en sels métalliques, permettant d'envisager des superpositions ou dégradés étant donné la faculté qu'ont nos colorants à changer de couleur juste en augmentant la concentration en sels métalliques.

Ces effets, observés à l'œil uniquement, vont être décrits et étudiés plus en détail dans ce chapitre afin de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu. Pour cela, une étude de développement purement industriel a tout d'abord été réalisée afin d'optimiser le rendu des essais dans le but d'une industrialisation. D'autre part, en parallèle à cette étude, des caractérisations complémentaires ont été effectuées, afin de comprendre scientifiquement les phénomènes observés.

## 2. Etude des deux effets innovants mis en évidence

Deux effets innovants de coloration de la soie ont pu être mis en évidence grâce à cette méthode de synthèse. Il s'agit d'un effet irisé des couleurs pour les fortes concentrations en sels métalliques et d'un effet de dégradé et d'addition des concentrations en superposition.

### 2.1. Effet irisé

#### 2.1.1. Description du phénomène

Comme nous venons de le voir au chapitre 2, un effet irisé de la couleur lorsqu'on augmente la teneur en sels métalliques Au et AuAg a été observé. En effet, si la coloration tend à diminuer en intensité (perte de l'effet plasmon), un effet original « irisé » apparaît, avec une intensité et une coloration qui dépend de l'angle d'observation et du type d'éclairage (néon, lumière du jour, soleil). Ce phénomène optique innovant est très intéressant car impossible à obtenir avec des colorants classiques.

A notre connaissance, les seuls moyens de réaliser des effets iridescents sur un textile sont : le contrecollage d'un film multicouche ou holographique, l'impression de pigments iridescents par le biais d'une résine ou encore des effets de chaîne et trame avec des fils de couleurs différentes. Toutes ces méthodes déjà existantes peuvent être difficiles à mettre en œuvre ou détériorent le touché du textile.

Dans le cas présent, l'iridescence est obtenue avantageusement sans perte des qualités intrinsèques du textile. De plus, le textile reste à 100% en matière d'origine (soie ici), ce qui n'est pas le cas si l'on dépose des pigments incorporés dans une résine. Un point particulièrement important est que cet effet peut être obtenu directement sur les machines de production existantes et en une seule étape, en même temps que l'impression des autres coloris classiques.

## 2.1.2. Optimisation des paramètres pour développement industriel

### 2.1.2.1. Concentration et composition

Le premier paramètre que nous avons optimisé est la concentration en sels métalliques afin de déterminer l'intervalle de concentration permettant d'obtenir le phénomène.

Pour cela, plusieurs gammes de types Au et AuAg(95/5) avec des concentrations x 200, x 250, x 300, x 350, x 400, x 450, x 500, x 550, x 600 ont été réalisées. Ces expériences nous ont permis de tirer plusieurs conclusions. Tout d'abord, nous avons pu confirmer l'existence du phénomène et sa reproductibilité pour les deux compositions testées. Pour la composition AuAg, nous obtenons des coloris violets tendant vers le rouge pour certaines concentrations avec des reflets orangés tandis que pour les compositions Au seul, les couleurs sont bleutées avec ce même reflet orangé. De plus, nous avons pu déterminer avec plus de précision une gamme de concentration pour laquelle cet effet irisé est visible : on commence à percevoir de légers reflets dans la couleur pour la concentration x 250 mais ils deviennent vraiment plus visibles pour les concentrations comprises entre x 300 à x 500. Pour les concentrations supérieures à x 500, on perd les reflets, probablement à cause du fait que la concentration est trop élevée pour former des particules suffisamment petites pour générer une absorption plasmon et donc de la couleur. On n'a plus que de la réflexion métallique. Lors de ces nombreux essais nous avons également pu constater qu'il semblait plus facile de reproduire les couleurs issues des mélanges d'or et d'argent que celles obtenues avec de l'or seul. Cela est probablement dû au fait que, selon notre hypothèse, la formation de germe d'argent autour desquels se forme une couche d'or permet de mieux contrôler la taille des particules, et donc la couleur. De nouveaux essais ont donc été réalisés dans l'optique d'utiliser une très faible quantité d'argent dans l'or pour contrôler la dispersion en taille des particules tout en conservant les coloris obtenus avec de l'or seul.

Quatre compositions ont ainsi été imprimées : Au, AuAg(99/1), AuAg(99,5/0,5) et AuAg(99,9/0,1) pour les concentrations x 200, x 300, x 400 et x 500. Lors de ces essais, en diminuant progressivement la quantité d'argent dans nos pâtes d'impression nous nous sommes en effet rapprochés de la gamme de couleurs obtenues avec de l'or seul. Néanmoins nous nous sommes également rendu compte que c'était plus la viscosité du guar de départ qui entraînait en jeu pour la reproductibilité de l'effet irisé, et non la composition. Nous avons donc



conservé les compositions Au et AuAg(95/5) pour optimiser la viscosité, et donc le rendu de l'effet innovant.

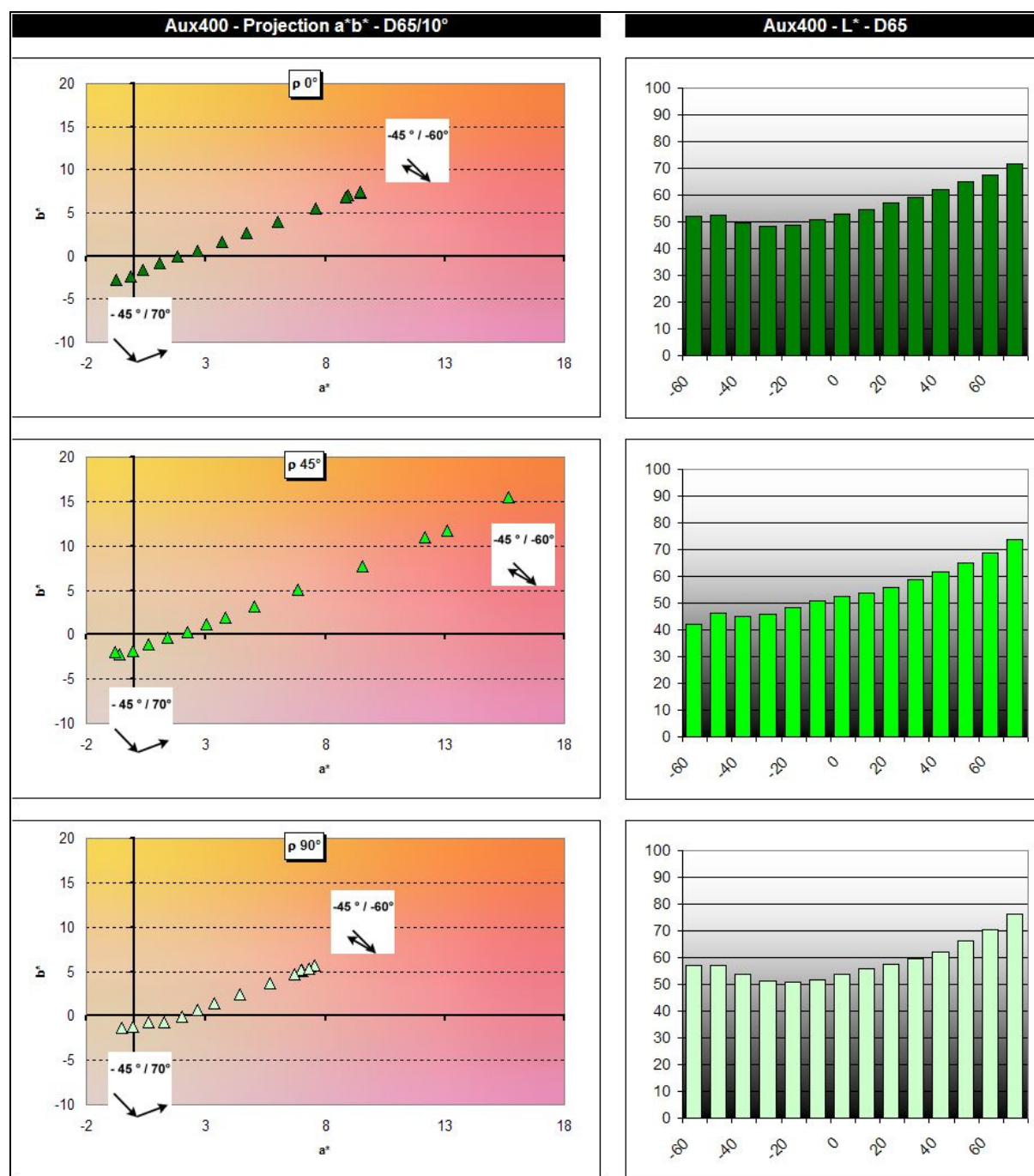
Une étude complémentaire au spectrophotogoniomètre (Annexe 4) a été réalisée afin de mesurer précisément la variation de couleur, en fonction de l'angle d'observation et du type d'illuminant, par détermination des différents points couleurs.

Les deux échantillons que nous avons choisi d'analyser préférentiellement par cette méthode sont les deux échantillons, de compositions différentes, présentant les effets irisés les plus accentués. Il s'agit d'un échantillon de type Au x 400 et d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500.

Les résultats de mesure sur ces échantillons, c'est-à-dire les valeurs de  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$  en fonction de l'angle d'observation, pour les deux types d'illuminants sélectionnés, et en fonction de l'orientation du tissu par rapport à l'axe illuminant/illuminé, sont présentés sur les Figure 3 - 1, Figure 3 - 2, Figure 3 - 3 et Figure 3 - 4 suivantes. Elles sont composées de plusieurs parties qui sont, pour chaque échantillon et chacune des trois orientations du tissu étudiées :

- Un graphique (à gauche) sur lequel on a reporté les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  afin de déterminer le point couleur mesuré en fonction de l'angle d'observation.
- Un histogramme (à droite) révélant les valeurs de  $L^*$  en fonction de l'angle d'observation.
- Et un tableau (en bas) récapitulant les valeurs des coordonnées colorimétriques maximum et minimum, afin de déterminer l'intervalle d'évolution des couleurs de chaque échantillon selon son orientation.

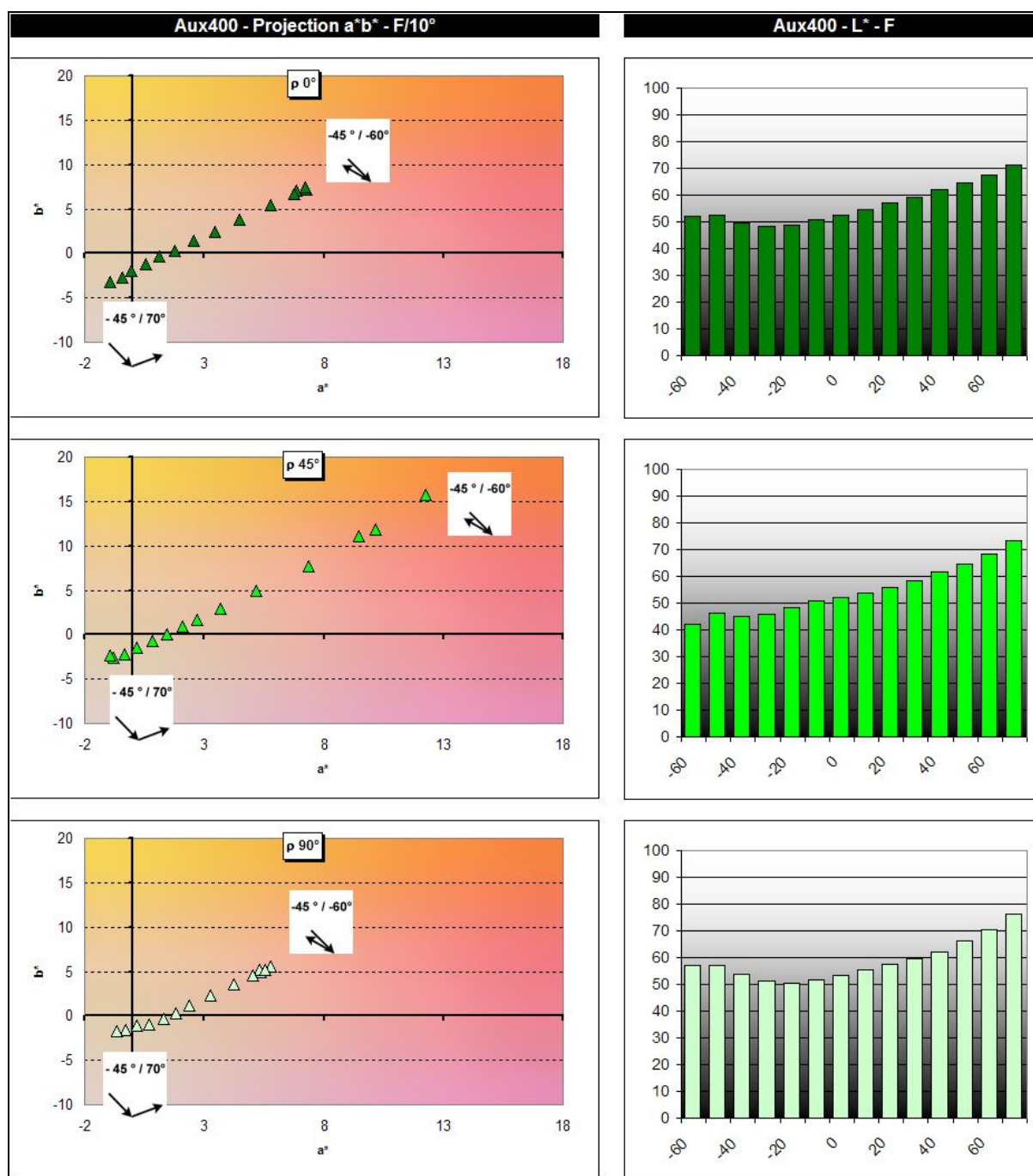
## CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENTS D'EFFETS INNOVANTS NON ACCESSIBLES AVEC DES COLORANTS CLASSIQUES



	$\rho = 0^\circ$			$\rho = 45^\circ$			$\rho = 90^\circ$		
	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$
<b>X = Valeur (70°)</b>	-1	-2	50	-1	-2	50	-1	-2	50
<b>Y = Valeur (-60°)</b>	10	8	70	16	15	75	8	5	75
<b><math>\Delta = (Y-X)</math></b>	11	10	20	17	17	25	9	7	25

Figure 3 - 1 : Variations de la couleur d'un échantillon de type Au x 400 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations  $\rho$  de tissus, sous la lumière du jour – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$

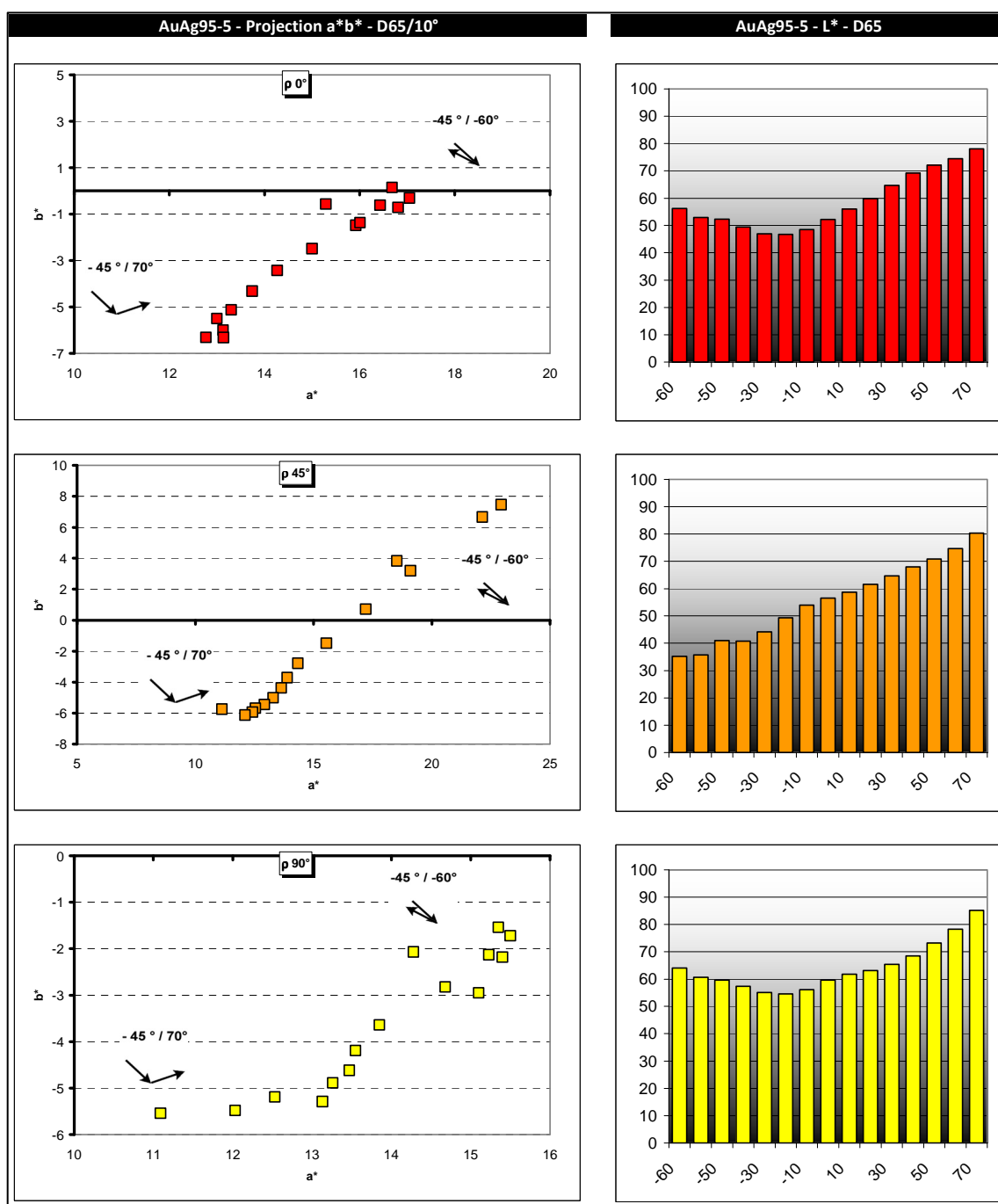
## CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENTS D'EFFETS INNOVANTS NON ACCESSIBLES AVEC DES COLORANTS CLASSIQUES



	$\rho = 0^\circ$			$\rho = 45^\circ$			$\rho = 90^\circ$		
	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$
<b>X = Valeur (70°)</b>	-1	-4	50	-1	-3	50	-1	-2	50
<b>Y = Valeur (-60°)</b>	8	7	70	13	15	70	6	5	75
<b><math>\Delta = (Y-X)</math></b>	9	11	20	14	18	20	7	7	25

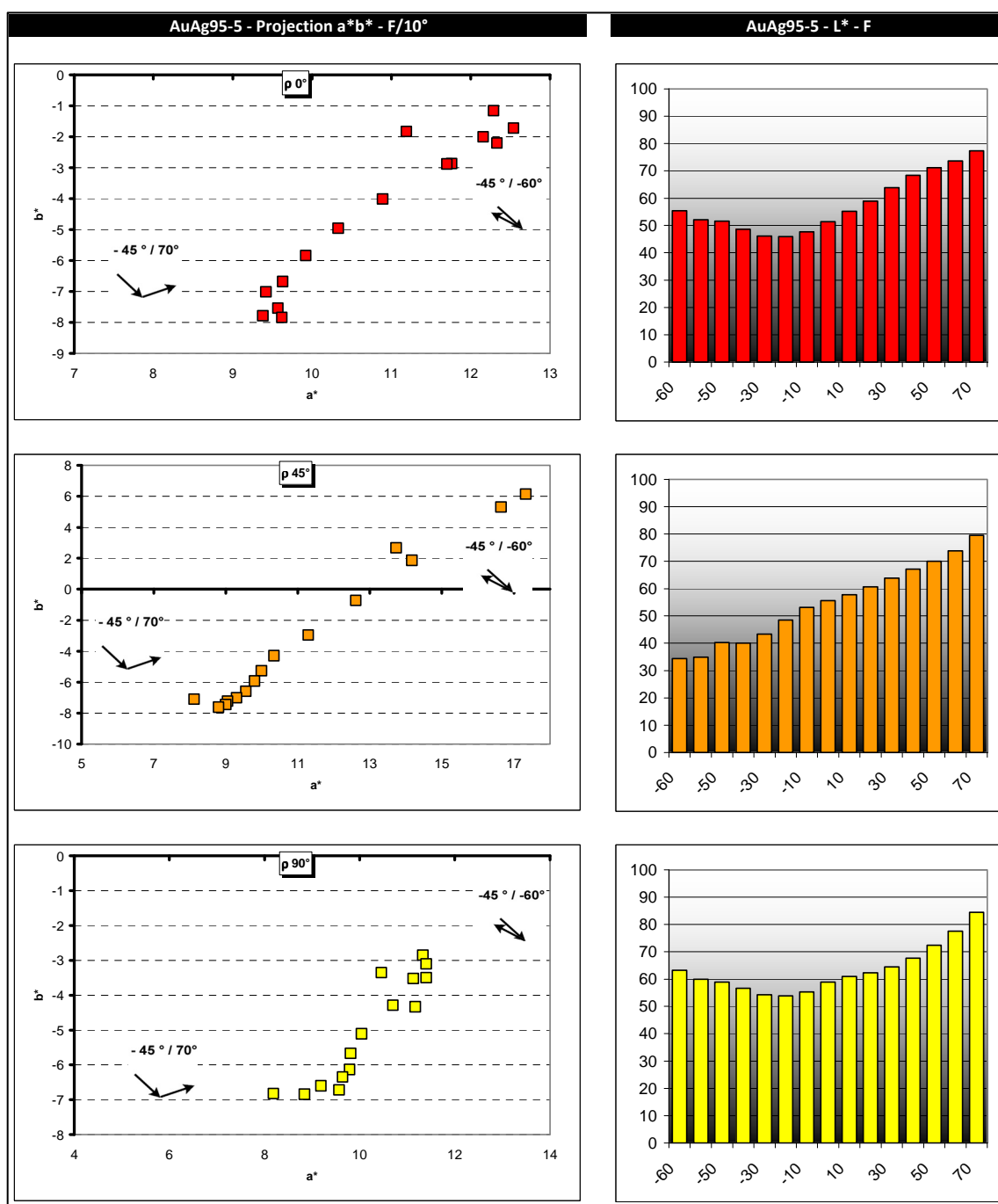
Figure 3 - 2 : Variations de la couleur d'un échantillon de type Au x 400 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations  $\rho$  de tissus, sous un éclairage type néon – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$

## CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENTS D'EFFETS INNOVANTS NON ACCESSIBLES AVEC DES COLORANTS CLASSIQUES



	ρ = 0°			ρ = 45°			ρ = 90°		
	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*
<b>X = Valeur (70°)</b>	13	-6,5	45	11	-6	35	11	-5,5	55
<b>Y = Valeur (-60°)</b>	17	0	80	24	8	80	15,5	-1,5	85
<b>Δ = (Y-X)</b>	4	6,5	35	13	14	45	4,5	4,5	30

Figure 3 - 3 : Variations de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations  $\rho$  de tissus, sous la lumière du jour – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$



	ρ = 0°			ρ = 45°			ρ = 90°		
	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*
<b>X = Valeur (70°)</b>	9,5	-8	45	8	-8	35	8	-7	50
<b>Y = Valeur (-60°)</b>	12,5	-1	75	18	6	80	12	-3	85
<b>Δ = (Y-X)</b>	3	7	30	10	14	45	4	4	35

Figure 3 - 4 : Variations de la couleur d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 sur twill en fonction de l'angle de vision, pour trois orientations  $\rho$  de tissus, sous éclairage de type néon – Tableau récapitulatif des valeurs et intervalles de  $a^*$ ,  $b^*$  et  $L^*$

Grâce à ces mesures au spectrophotogoniomètre nous avons pu confirmer le fait que les couleurs de nos échantillons évoluaient bien en fonction de l'angle d'observation, mais aussi en fonction de l'orientation du tissu par rapport à l'axe illuminant/illuminé et du type d'éclairage. En effet, nous pouvons constater une évolution linéaire des coordonnées colorimétriques  $a^*$  et  $b^*$  en fonction de l'angle d'observation, comme le montre les graphiques des différentes figures. De plus, nous pouvons voir que cette variation de coloration est plus ou moins ample selon l'orientation du tissu. Par exemple, si on s'intéresse à la coordonnée  $a^*$  des deux types d'échantillons, pour chaque illuminant, on peut voir que :

- Pour l'échantillon de type Au x 400, illuminé par la lumière du jour, l'amplitude de variation de  $a^*$  est de 11 unités arbitraires pour  $\rho = 0^\circ$ , tandis qu'elle est de 17 pour  $\rho = 45^\circ$  et seulement de 9 pour  $\rho = 90^\circ$ .
- Pour l'échantillon de type Au x 400, illuminé par un néon, l'amplitude de variation de  $a^*$  est de 9 unités arbitraires pour  $\rho = 0^\circ$ , tandis qu'elle est de 14 pour  $\rho = 45^\circ$  et seulement de 7 pour  $\rho = 90^\circ$ .
- Pour l'échantillon de type AuAg(95/5) x 500, illuminé par la lumière du jour, l'amplitude de variation de  $a^*$  est de 4 unités arbitraires pour  $\rho = 0^\circ$ , tandis qu'elle est de 13 pour  $\rho = 45^\circ$  et seulement de 4,5 pour  $\rho = 90^\circ$ .
- Pour l'échantillon de type AuAg(95/5) x 500, illuminé par un néon, l'amplitude de variation de  $a^*$  est de 3 unités arbitraires pour  $\rho = 0^\circ$ , tandis qu'elle est de 10 pour  $\rho = 45^\circ$  et seulement de 4 pour  $\rho = 90^\circ$ .

Les mêmes observations ont été faites pour la coordonnée  $b^*$ .

Les différents couples de coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  étant caractéristiques d'une couleur particulière, plus l'écart entre eux est important, plus la coloration change. On peut donc effectivement remarquer que la variation de coloration est la plus importante lorsque l'on observe les échantillons en dehors des axes de symétrie du tissu (chaîne et trame), c'est-à-dire pour  $\rho = 45^\circ$ . Ces résultats mettent aussi en évidence le fait que cette amplitude de variation est légèrement plus étendue lorsque les échantillons sont illuminés par la lumière du jour que lorsqu'ils sont éclairés par un néon. Ce phénomène avait en effet déjà été observé à l'œil.

D'autres mesures ont été réalisées sur d'autres échantillons présentant des concentrations en sels d'or différentes : Au x 200 et x 300. On a ainsi pu remarquer que l'œil est un bon observateur puisqu'en effet, pour une concentration x 200, l'amplitude de variation

des colorations est moins importante que pour la concentration  $\times 300$  dont l'amplitude de variation de couleurs est elle-même moins étendue que pour l'échantillon Au  $\times 400$  que nous avons gardé comme ayant l'effet irisé le plus important pour cette composition.

Comme on vient de le décrire et de le quantifier, des effets irisés entre du bleu ou du violet et de l'orangé métallique ont pu être observés le plus intensément possible pour des échantillons de type Au  $\times 400$  et AuAg(95/5)  $\times 500$  respectivement. Notre hypothèse concernant l'apparition d'un tel effet pour ces concentrations a déjà été décrite au chapitre précédent lors de l'étude des fortes concentrations. Ici, est proposée une hypothèse sur les colorations observées (violet pour Au ou bleu pour AuAg), ainsi que sur le décalage de concentration permettant d'avoir un maximum d'effet ( $\times 400$  pour Au et  $\times 500$  pour AuAg), en fonction de la composition en sels métalliques. Cette hypothèse se base sur nos conclusions précédentes concernant l'évolution des couleurs de nos échantillons. Etant donné l'évolution plus lente vers de grosses particules, et donc vers le métal pour les échantillons de type AuAg que pour ceux de type Au, il est logique que pour l'or seul on atteigne un reflet métallique pour une concentration plus faible en sels que pour les mélanges d'or et d'argent. De plus, on a vu que la coloration des échantillons de type AuAg était plus rouge car les particules en moyenne plus petites et plus monodisperses en taille ; il est donc aussi normal que l'effet plasmon encore visible soit décalé vers le violet pour les échantillons de type AuAg et non vers le bleu comme pour l'or seul. La Figure 3 - 5 décrit schématiquement cette hypothèse d'évolution de la couleur en fonction de la taille des particules.

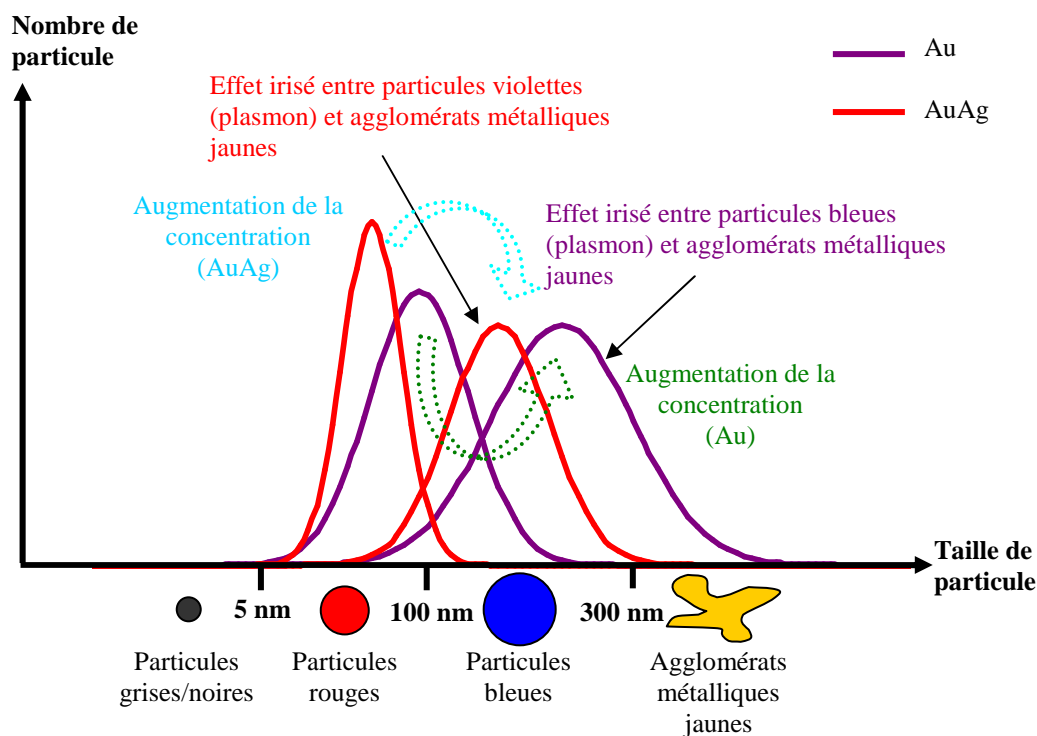


Figure 3 - 5 : Schéma explicatif de l'effet irisé - Evolution des la taille des particules en fonction du nombre de particules pour Au (violet) et pour AuAg (rouge)

Parallèlement à cette étude, des mesures ICP ont été réalisées sur la gamme d'échantillons de type Au pour des concentrations x 100, x 200, x 300, x 400 et x 500. Les résultats sont répertoriés en Figure 3 - 6 pour la gamme Au.

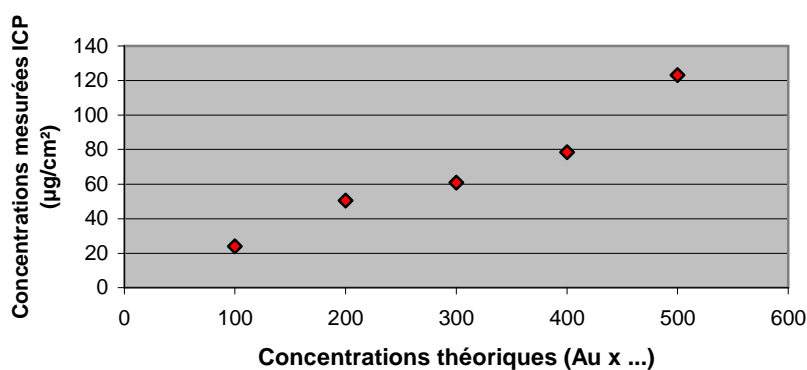


Figure 3 - 6 : Résultats des mesures ICP réalisées sur nos échantillons de type Au : concentrations mesurées en ICP en µg/cm² de soie en fonction de la concentration en sel d'or de nos pâtes d'impression

Les résultats sont intéressants. Ils montrent une bonne linéarité de la teneur finale en or (pas de perte chimique) et nous pouvons remarquer que nous déposons une quantité d'or proche de la quantité théorique. Prenons l'exemple d'un échantillon avec une concentration x



500 : la concentration théorique de notre solution de départ est de 138 mM, soit environ 50 g/L de sel d'or. On devrait donc déposer 400  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de sel d'or sur la soie, et donc 200  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de particules d'or. Or d'après nos résultats de mesures ICP, on a déposé seulement 130  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Nous avons donc une perte de matière lors du processus contrairement aux mesures que nous avons effectuées pour les faibles concentrations dans l'épaississant RD.HT. Ce phénomène est probablement dû au type d'épaississant, seul paramètre ayant changé dans le procédé.

### 2.1.2.2. Viscosité

Tout d'abord nous nous sommes intéressés à la viscosité optimale du guar de départ que l'on utilise pour préparer les pâtes d'impression. Différents essais ont été réalisés et il s'est avéré qu'une viscosité d'environ 28000 cP était la viscosité idéale à l'obtention de l'effet irisé de nos couleurs. Etant donné la fluctuation de la viscosité du guar fourni par la chaîne de production, nous avons pu établir une fourchette de viscosités avec lesquelles il était possible de travailler sans perdre l'effet irisé : au-delà de 30000 cP, la viscosité de départ est trop élevée et l'effet n'est quasiment plus visible ; en deçà de 25000 cP, l'effet est toujours visible, mais pas amplifié, et la viscosité de départ est trop faible pour obtenir une bonne consistance des pâtes d'impressions puisqu'on ajoute de l'eau à l'épaississant de départ lors de la préparation des pâtes d'impression pour permettre aux sels métalliques d'être plus facilement dissous. On travaillera donc avec des viscosités de guar comprises entre 25000 et 30000 cP en essayant de se rapprocher au maximum de 28000 cP.

En deuxième lieu, nous avons réglé la viscosité des pâtes d'impression en jouant sur la quantité d'eau que l'on utilise pour dissoudre les sels métalliques. Classiquement, nous avons mesuré une viscosité d'environ 15000 cP pour nos pâtes d'impression préparées depuis le départ avec, en masse,  $\frac{1}{4}$  d'eau et  $\frac{3}{4}$  de guar. Nous avons fait des essais avec des viscosités plus faibles puisque nous avons vu qu'avec une viscosité plus importante (liée à la viscosité du guar de départ) l'effet n'était plus visible. Deux viscosités ont été testées : environ 9000 et 5000 cP, c'est-à-dire environ 70% et 40% de la viscosité classique. L'effet est apparu pour toutes les viscosités, sans amélioration ou détérioration notable. Nous avons donc opté pour la conservation de notre viscosité classique, sauf pour des cas particuliers, car elle est plus facile à mettre en œuvre lors de l'impression.

### 2.1.2.3. Fixage

Un troisième paramètre que nous avons voulu étudier est le fixage. Tout d'abord le temps de passage de la soie en milieu saturé en vapeur d'eau à 103°C, puis le type de fixage, c'est-à-dire soit un fixage classique (pour colorants acides) que nous avons utilisé jusqu'à présent (103°C, saturé en vapeur d'eau), soit un fixage par polymérisation (sec).

Des essais avec successivement 5, 10, 15, 20, 30 et 45 (temps classique) minutes de fixage de la soie imprimée avec les nanoparticules d'or ont été réalisés à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH). Ces tests nous ont permis de déterminer si la couleur due à la réduction des sels métalliques est déjà révélée au bout de 5 minutes, ou s'il est nécessaire d'attendre 45 minutes. Nous avons effectué ces contrôles dans le cas d'un changement du temps de fixage sur la chaîne de production, afin qu'une telle éventualité ne pose pas de problème dans le cas d'un développement industriel de notre procédé. Comme nous le pensions, il s'est avéré que la couleur se développe très rapidement sous l'action de la chaleur et de l'humidité puisqu'au bout de seulement 5 minutes, les couleurs sont aussi intenses qu'en 45 minutes. Le temps de fixage ne sera donc pas un obstacle à l'industrialisation de notre processus de coloration par réduction in situ de sels métalliques.

Dans un deuxième temps nous avons voulu étudier l'influence du type de fixage sur le développement de nos couleurs. Pour cela, des échantillons de type Au et AuAg(95/5) x 100 et x 300 ont été imprimés et polymérisés, puis séchés en atmosphère sèche. Au bout de 4 minutes à 110°C, aucune couleur n'est développée sur la soie. Par contre, après 3 minutes à 150°C, des couleurs se sont révélées, bien loin de celles obtenues avec un fixage en atmosphère humide. Pour Au et AuAg(95/5) x 100 on observe un rose très léger, alors que pour les mêmes échantillons avec une concentration x 300, les couleurs sont grises. Le bon développement des particules est incontestablement lié à l'atmosphère saturée en vapeur d'eau lors du fixage.

### 2.1.3. Stabilité des couleurs dans le temps

#### 2.1.3.1. Influence du temps d'attente des pâtes avant impression

Dans le chapitre 2, nous n'avions pas réussi à stabiliser les solutions de sels métalliques par complexation. Nous avons donc voulu étudier plus méthodiquement la stabilité de nos pâtes d'impression sans complexant, c'est-à-dire combien de jours elles peuvent être conservées avant impression sans détériorer les couleurs et l'effet irisé obtenus. Pour cela deux gammes de compositions Au et AuAg(95/5) respectivement avec des concentrations de  $x \times 200$  à  $x \times 1000$  (par pas de 100) ont été imprimées à différents jours : le jour de la préparation des pâtes ou jour J, puis tous les jours jusqu'à J+14. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3 - 1 suivant :

*Tableau 3 - 1 : Résultats sur l'influence du temps d'attente des pâtes avant impression*

Jours	Description des colorations obtenues
J à J+3	Couleurs pas bien homogènes Léger effet irisé
J+4 à J+8	Couleurs parfaitement homogènes et très intenses Effet irisé très important
J+9 à J+14	Couleurs homogènes Effet irisé encore visible mais beaucoup moins intense

Nous avons refait cette expérience afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats. Les couleurs obtenues sont reproductibles jusqu'au jour J+7 ou J+8 selon les cas. Les impressions devront donc être réalisées entre J+4 et J+7 après la préparation des pâtes d'impression pour accéder à des couleurs intenses et très irisées sans avoir recours à un complexant qui influence la coloration finale.

### 2.1.3.2. Influence du temps d'attente des impressions avant fixage

Un dernier test de stabilité a été réalisé. Cette fois ci nous nous sommes intéressés à l'influence du temps d'attente de la soie déjà imprimée avec nos pâtes d'impression avant d'être fixée. En effet, y a-t-il une évolution des teintes obtenues si on fixe les échantillons directement après impression ou si on les fixe quelques jours plus tard comme ça peut être le cas en production ?

Pour répondre à cette question, des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 100 et x 300 ont été imprimés à J+4 et fixés à J+5, J+6, J+7 et J+10. Nous n'avons alors pas observé d'écart notable des couleurs finales entre les différents essais.

En conclusion à tous ces tests de stabilité nous pouvons dire que nos pâtes d'impression sont suffisamment stables pour être industrialisées.

## 2.2. Effet en superpositions et dégradés

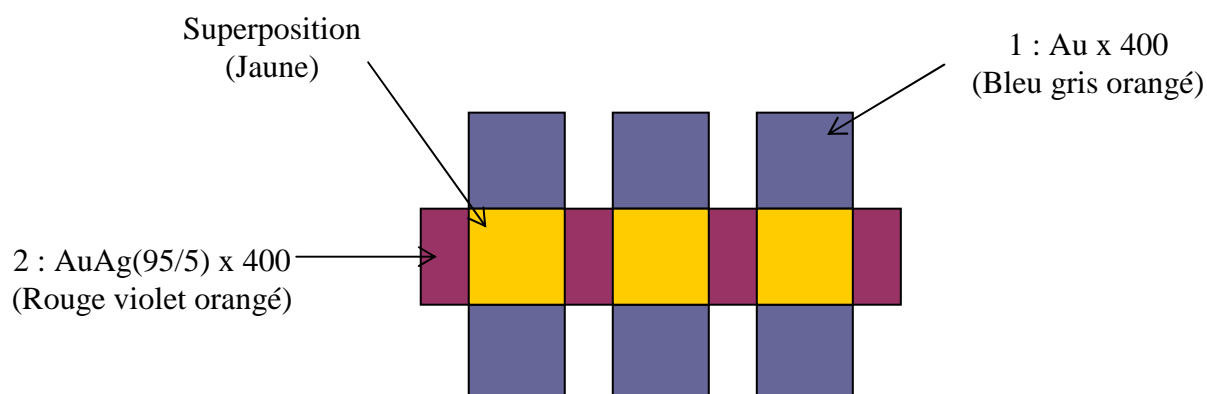
### 2.2.1. Description des phénomènes

Etant donné l'observation d'un changement important de la couleur lorsqu'on augmente fortement la concentration en sel métallique (on passe du rose au jaune métallique), un autre effet intéressant a pu être mis en évidence lors de nos recherches. On observe en effet une addition des concentrations lorsque l'on réalise des impressions en superposition ou rematage<sup>i</sup> des pâtes d'impression à base de sels métalliques. On passe par exemple du violet (couleur obtenue avec un sel d'or à faible concentration) au jaune (couleur obtenue avec un sel d'or à très forte concentration), simplement en superposant plusieurs couches d'impression. Ces rematages donnent des effets visuels que l'on ne peut pas obtenir en impression classique. Par exemple, avec des colorants classiques, le rematage d'un violet sur un violet donne un violet plus foncé, tandis qu'avec nos pigments, le rematage d'un violet sur un autre violet pourra donner une couleur devenant de plus en plus jaune en fonction de la concentration en or de chaque pâte imprimée. La Figure 3 - 7 montre le résultat de coloration attendue en rematant une pâte de type AuAg(95/5) x 400 violette sur une pâte de type Au x 400 bleue. On obtient

---

<sup>i</sup> Impression de deux pâtes d'impression l'une sur l'autre

du jaune aux endroits de superposition, correspondant à une concentration  $\times 800$  (400+400) en sels métalliques.



*Figure 3 - 7 : Schéma de coloration attendue pour la superposition de deux pâtes d'impression à base de sels métalliques*

Du fait de la nette différence de couleur de pâtes de même composition, juste en fonction de leur concentration, un autre effet intéressant a pu être mis en évidence : la réalisation en une seule étape d'impression d'un fondu, ou dégradé de couleur continu, en jouant simplement sur l'ouverture de la gaze du cadre de sérigraphie qui sera graduellement augmentée ou diminuée dans une ou plusieurs directions et laissera ainsi passer des concentrations plus ou moins importantes de sel métallique, modifiant donc la couleur le long de ce dégradé. Avec une pâte d'impression formulée pour obtenir du jaune avec une dépose maximale (ouverture de gaze maximale) et du violet pour une dépose moindre on obtiendrait alors un dégradé en une seule application de pâte d'impression.

Cet effet est innovant car il permet d'obtenir un fondu continu de couleur à l'aide d'un seul cadre de sérigraphie et d'une seule pâte d'impression, et de plus en une seule étape. Avec des colorants classiques, ce type d'effet est compliqué à mettre en œuvre aussi bien d'un point de vue technique que financier. En effet, ces techniques utilisent des formes imprimantes « physiques » (cadre) qui sont au moins égales au nombre de couleurs que l'on souhaite imprimer. Aussi, si l'on souhaite réaliser un fondu de couleur entre du jaune et du violet, il faudra réaliser au moins autant de cadres d'impression que de couleurs nécessaires à l'obtention d'un fondu continu. De plus, les zones de recouvrement entre les différentes couleurs sont très souvent visibles à l'œil et peu esthétiques.

### 2.2.2. Développement des phénomènes pour industrialisation

Afin de présenter ce phénomène, nous avons réalisé différents essais permettant de mettre en évidence l'addition de concentrations par rematage et les dégradés que l'on peut obtenir à base de nos pâtes pigmentaires.

Pour cela, un grand nombre d'essais en superpositions ont été effectués afin de se rendre compte quelles couleurs on pouvait obtenir en rematage. La Figure 3 - 8 montre un schéma de ces essais en superposition : pour chaque concentration  $C_0$ , on imprime à cheval sur la soie vierge et sur les mats de concentration  $C_0$  des pâtes d'impression de concentration x 150, x 200, x 250, x 300, x 350 et x 400. Ces impressions sont réalisées avec des superpositions de type Au sur Au, AuAg(95/5) sur AuAg(95/5) et Au sur AuAg(95/5). Ces essais permettent de mettre en évidence la gamme de couleurs que l'on peut obtenir en superposition, et l'assortiment entre couleurs de bases et couleurs issues de la superposition des couleurs de base.

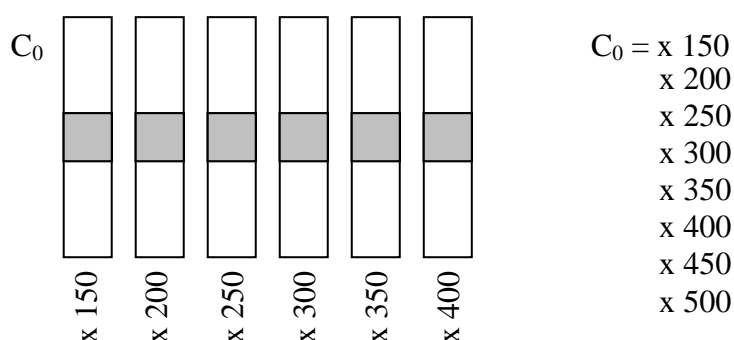


Figure 3 - 8 : Schéma des essais de superposition réalisés. Ce type d'impression a été réalisé avec les compositions Au sur Au, AuAg(95/5) sur AuAg(95/5) et Au sur AuAg(95/5).

Nous nous attendions donc à obtenir des couleurs issues des rematages correspondant à des concentrations égales à l'addition des concentrations des solutions de bases, c'est-à-dire par exemple pour  $C_0 = x 150$ , une gamme de concentration de x 300 ( $x150 + x 150$ ), x 350, x 400, x 450, x 500 et x 550. Ceci a été le cas, cependant pour les concentrations pour lesquelles on obtient habituellement l'effet irisé (sans rematage), nous avons obtenu des coloris proches en teintes et en intensité de couleur, mais plus d'effet irisé. Ces impressions en rematage sont beaucoup plus exploitables pour l'addition de fortes concentrations afin d'obtenir un jaune à partir de deux couleurs très différentes comme nous le disions dans le paragraphe précédent.

Dans cette optique, d'autres essais de rematage, mais cette fois ci avec une superposition de dessin sur des mats rectangulaires, ont été réalisés à partir de pâtes pigmentaires de concentration Au x 400 et AuAg(95/5) x 500. En effet, comme nous le disions précédemment, ce sont ces deux compositions avec ces concentrations que nous avons retenues préférentiellement pour l'effet irisé. Nous espérons ainsi obtenir un bel aperçu de ce que nos pigments peuvent apporter comme originalité à la coloration de la soie en combinant rematage avec addition des concentrations sur un bel effet irisé. Comme nous pouvons le voir sur les photos de la Figure 3 - 9, nous avons pu bien mettre en évidence l'effet de superposition avec addition des concentrations (le dessin ressort jaune aux endroits des superpositions alors qu'il est violet sur la soie nue). De plus, l'association entre effet irisé et rematage donne un résultat plutôt esthétique.



*Figure 3 - 9 : Photos de superposition d'un dessin de composition AuAg(95/5) x 500 sur des mats de composition Au x 400 avec effet irisé (à gauche) et de superposition d'un dessin de composition Au x 400 sur des mats de composition AuAg(95/5) x 500 avec effet irisé (à droite)*

Un autre paramètre que nous avons fait varier dans ce cas est la couleur de fond du twill que l'on imprime. En effet nous avons voulu voir si ce paramètre influence les couleurs que l'on obtient ou s'il permet d'accentuer les effets de couleurs que nous avons décrits précédemment.

Différentes couleurs de fond ont donc été testées : des fonds plutôt clairs (parme, vert amande, bleu pâle...), des fonds foncés (marron, noir, bleu marine...), mais aussi des fonds changeants, c'est-à-dire tissés avec une couleur de fil de trame et une couleur de fil de chaîne, permettant de voir le tissu de deux couleurs différentes en fonction de l'orientation. Sur les fonds de couleur plutôt clair, l'effet irisé est conservé et donne d'assez jolis résultats de rematage tandis que sur les fonds plutôt foncés l'effet irisé n'est plus présent mais les couleurs obtenues sont assez intéressantes grâce à l'absorption de la lumière par le fond foncé et également grâce au caractère oxydant de l'or qui agit sur les fonds dits rongeables<sup>ii</sup> :

---

<sup>ii</sup> Fond rongeable = qui peut se faire dégrader

l'aspect «jaune ou doré » est nettement accentué aux fortes concentrations. Enfin, les tissus changeants sont particulièrement intéressants car permettent d'accentuer considérablement l'effet irisé en fonction des couleurs choisies pour les fils de trame et de chaîne.

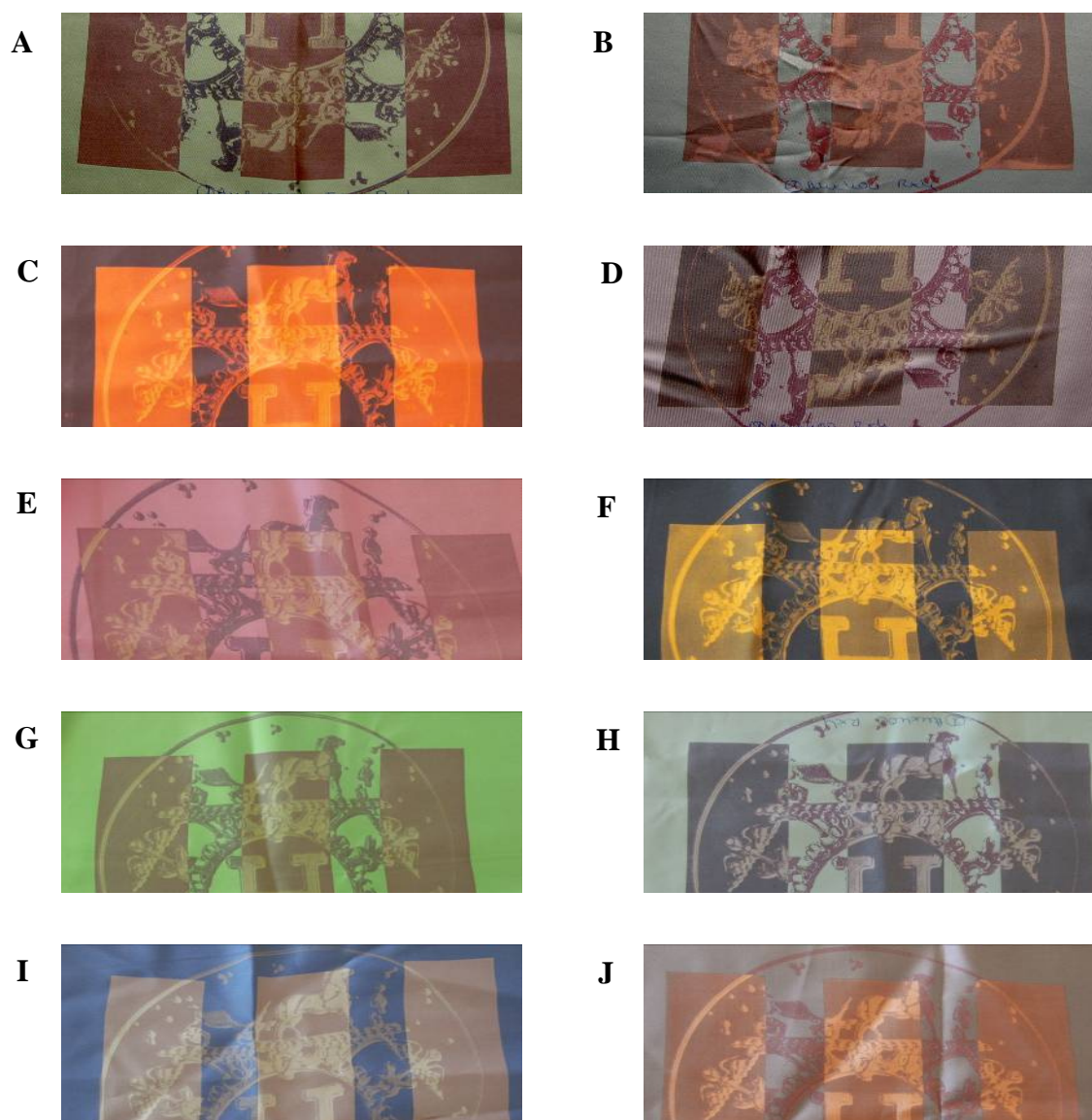
La Figure 3 - 10 montre quelques exemples d'impression sur fonds colorés. Nous n'avons pas de photo pour toutes les couleurs de fond que nous avons pu tester mais cet échantillonnage permet de montrer ce qui vient d'être décrit : les couleurs obtenues sur la soie sont très différentes d'une couleur de fond à l'autre. Ceci est dû à la différence de pouvoir absorbant des différentes couleurs qui entraîne une augmentation de l'effet dû à la réflexion.

---

Les tissus peuvent en effet être teints avec une encre rongeable. On vient alors imprimer un motif avec une encre rongeante qui, en plus de déposer de la couleur, va éliminer aux endroits du dessin la teinture du tissu sur laquelle on la dépose. Les couleurs sont ainsi beaucoup plus vives et plus marquées.

---





*Figure 3 - 10 : Photos d'exemple de rematage sur fonds colorés : (A) vert amande, (B) bleu ciel, (C) marron chocolat, (D) parme, (E) rose, (F) noir, (G) vert, (H) gris, (I) fond changeant bleu et rouge et (J) fond changeant gris et orange*

Parallèlement à ces essais de rematage, nous avons réalisés différents dégradés de couleurs à partir de pâtes d'impression plus ou moins concentrées afin de trouver la concentration permettant d'obtenir un fondu continu allant du rouge au jaune pour les mélanges d'or et d'argent et du violet au jaune pour l'or seul. Trois concentrations ont été testées dans ce but : x 1000, x 800 et x 500.

Une concentration x 1000 s'est avérée trop élevée pour permettre d'obtenir un dégradé bien centré autour du jaune et du rouge, ou du violet, selon la composition. Nous avons en effet une trop grande partie déjà jaune, car trop concentrée. C'est pourquoi la concentration x

800 a été testée, mais semble encore trop élevée pour atteindre le rendu espéré. Une trop grande partie du dégradé se trouve encore dans le jaune. Nous avons donc finalement testé une concentration classique x 500 qui nous a permis d'obtenir le fondu de couleur souhaité.



*Figure 3 - 11 : Photos de dégradés : Au x 500 en haut et AuAg(95/5) x 500 en bas*

### 2.3. Caractérisations complémentaires

#### 2.3.1. Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration et de la composition en sels métalliques

Des analyses en diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées dans le but de vérifier que nous avons bien synthétisé des particules métalliques à base d'or, et ensuite d'avoir une idée de la taille moyenne de nos cristallites. En effet, une nanoparticule est un ensemble comprenant au moins une cristallite. La taille des nanoparticules est donc variable selon qu'elles sont formées d'une cristallite ou d'une agglomération de cristallites.

La Figure 3 - 12 montre les diffractogrammes de deux échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 300 en comparaison avec le diffractogramme de la soie nue.

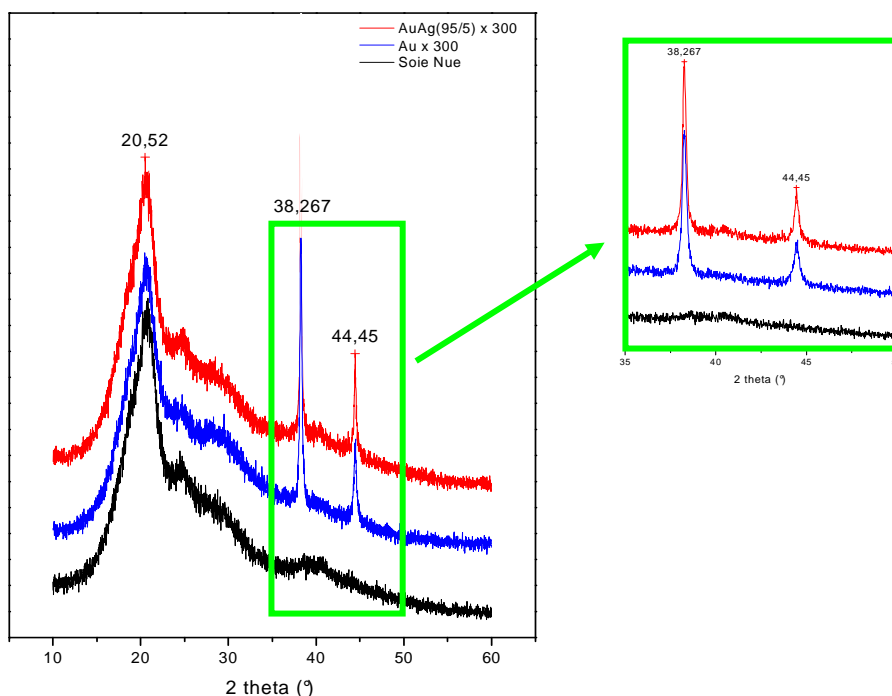


Figure 3 - 12 : Diffractogrammes RX de la soie nu en comparaison avec des échantillons de type Au x 300 et AuAg(95/5) x 300

Nous pouvons ainsi voir que la raie de diffraction qui apparaît pour une valeur de  $2\theta$  environ égale à  $20,5^\circ$  est caractéristique de la soie. Les deux raies de diffraction pour des valeurs respectives de  $2\theta$  d'environ  $38,3^\circ$  et  $44,5^\circ$  sont quant à elles bien caractéristiques d'une cristallisation de particules d'or. En effet, d'après la fiche JCPDS de l'or, les premières raies correspondantes aux plans de diffraction (111) et (200) sortent bien à  $38,185 \text{ \AA}$  et  $44,393 \text{ \AA}$  respectivement.

En ce qui concerne l'argent, d'après sa fiche JCPDS, il cristallise avec un paramètre de maille très proche de celui de l'or, avec les raies des plans de diffraction (111) et (200) sortant à  $38,117 \text{ \AA}$  et  $44,279 \text{ \AA}$  respectivement. Deux hypothèses sont alors envisageables :

- Les raies de diffraction de l'or et de l'argent sont très proches, voire confondues en valeur de  $2\theta$  et la quantité d'argent est très faible par rapport à la quantité d'or dans nos échantillons. Ceci impliquerait que, si les raies de diffraction de l'argent présent dans notre échantillon existaient, elles seraient probablement écrasées par les raies de diffraction de l'or. On ne les verrait donc pas en tant que telles sur les diffractogrammes.
- Si, comme nous en avons émis l'hypothèse à plusieurs reprises, nous avons formé des germes d'argent autour desquels l'or est venu croître, il serait évident que les raies

caractéristiques de l'argent ne sortiraient pas sur le diffractogramme puisque l'argent ne serait alors pas accessible par les rayons X.

Afin d'avoir une idée de la taille moyenne de nos cristallites, une étude a été réalisée sur deux échantillons de types : Au x 300 et Au x 400. La méthode utilisée pour déterminer la taille moyenne des cristallites est le diagramme de Williamson-Hall (Annexe 5). Les diffractogrammes de ces deux échantillons sont présentés en Figure 3 - 13, Figure 3 - 14.

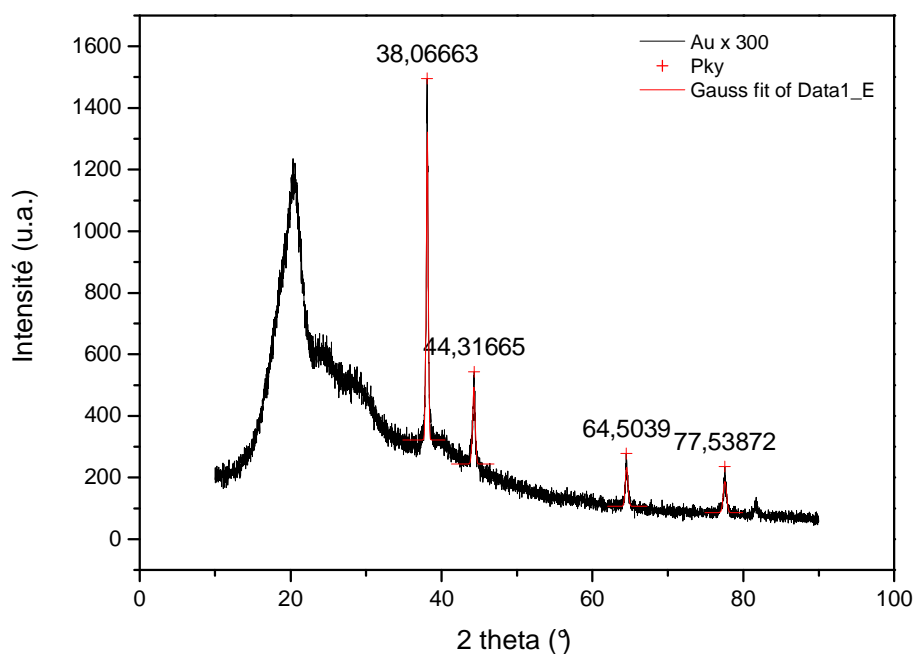


Figure 3 - 13 : Diffractogramme RX d'un échantillon de type Au x 300

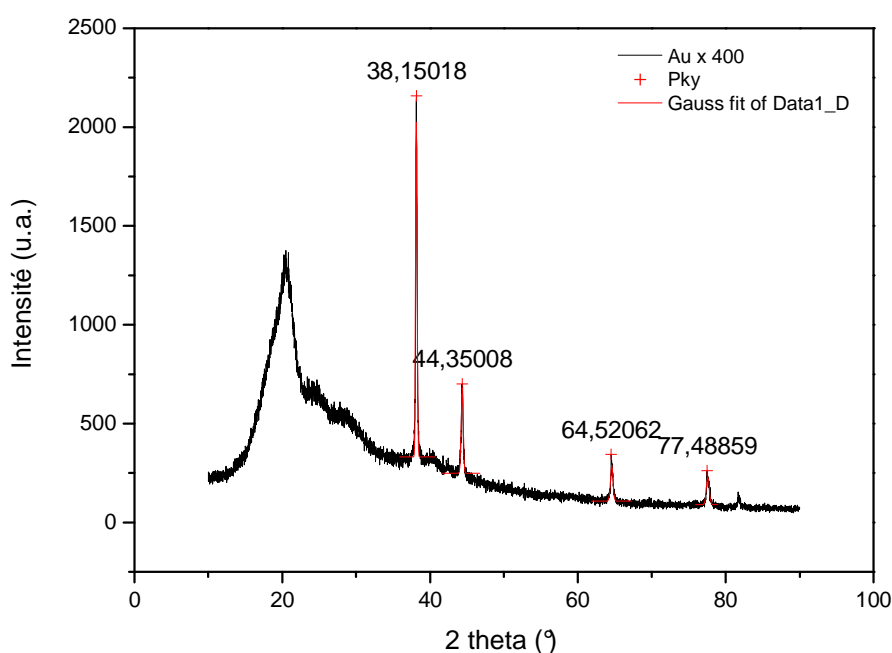
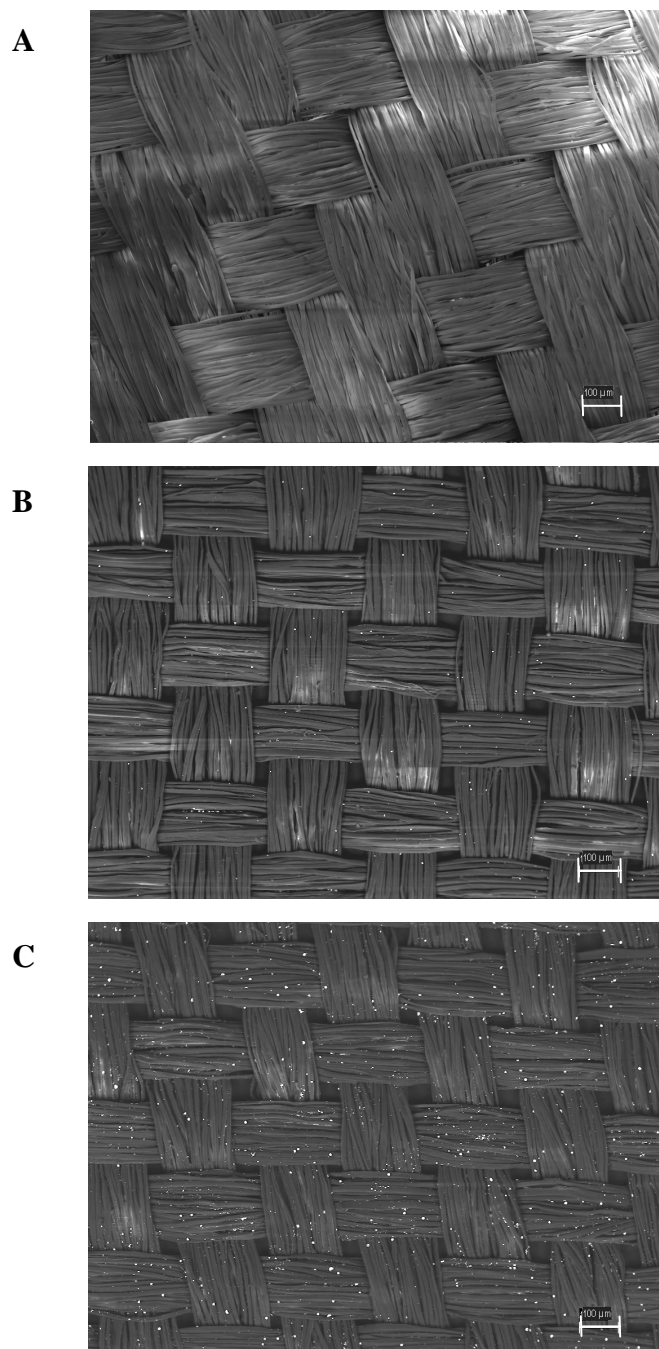


Figure 3 - 14 : Diffractogramme RX d'un échantillon de type Au x 400

Grâce aux calculs explicités en Annexe 5, le Diagramme de Williamson-Hall pour nos deux échantillons a permis de déterminer une taille moyenne de cristallites de l'ordre de 50 nm environ pour Au x 300 et 100 nm environ pour Au x 400.

D'autre part, des analyses complémentaires en microscopie électronique à pression contrôlée ont été réalisées dans le but de vérifier les hypothèses émises aux chapitres précédents. Cette technique a été privilégiée par rapport au TEM car elle permet d'observer les particules et les fibres dans leurs ensembles. On pourra ainsi avoir une idée plus réelle de la morphologie, de la distribution en taille, mais également de la distribution spatiale de nos particules.

Afin de comparer le nombre de particules sur des échantillons de concentrations différentes, des analyses ESEM ont été effectuées sur différents échantillons à base d'or seul. La Figure 3 - 15 montre une comparaison entre des photos de soie nue, d'un échantillon de type Au x 100 et d'un échantillon de type Au x 500.



*Figure 3 - 15 : Photos ESEM : (A) Echantillon de soie nue, (B) Echantillon de type Au x 100 et (C) Echantillon de type Au x 500*

Plus la concentration en sel métallique est élevée, plus le nombre de particules synthétisées in-situ sur les fibres de soie est important. Avec des grossissements plus importants sur ces deux mêmes échantillons (Figure 3 - 16) on peut remarquer qu'on semble effectivement former plus de particules de tailles plus importantes et d'agglomérats de particules pour les concentrations les plus élevées. En effet, nous avons vu que lorsqu'on augmente la concentration en sel d'or dans le but d'augmenter l'intensité de couleur, on augmente dans le



même temps les interactions entre particules qui ont tendance à s'agglomérer. La dispersion en taille des particules est également accentuée et ainsi, le taux particules bleues (grosses) / particules rouges (petites).

De ce phénomène en découle la coloration violette foncée de nos échantillons avec des concentrations de l'ordre de  $\times 100$ ,  $\times 150$ . Et à partir des plus fortes concentrations,  $\times 300$  à  $\times 500$ , il semble que l'on forme de plus grosses particules encore, qui n'ont alors plus de coloration due à la résonance plasmon car elles sont trop grosses. Elles génèrent alors un phénomène de réflexion métallique (coloration jaune) qui donne l'effet irisé à nos colorations. En effet, les petites particules restantes donnent alors la coloration due à l'effet plasmon, en même temps que les grosses particules, proche du métal, engendrent une réflexion. Ceci explique et confirme les hypothèses émises préalablement concernant la coloration avec des reflets métalliques de nos échantillons.

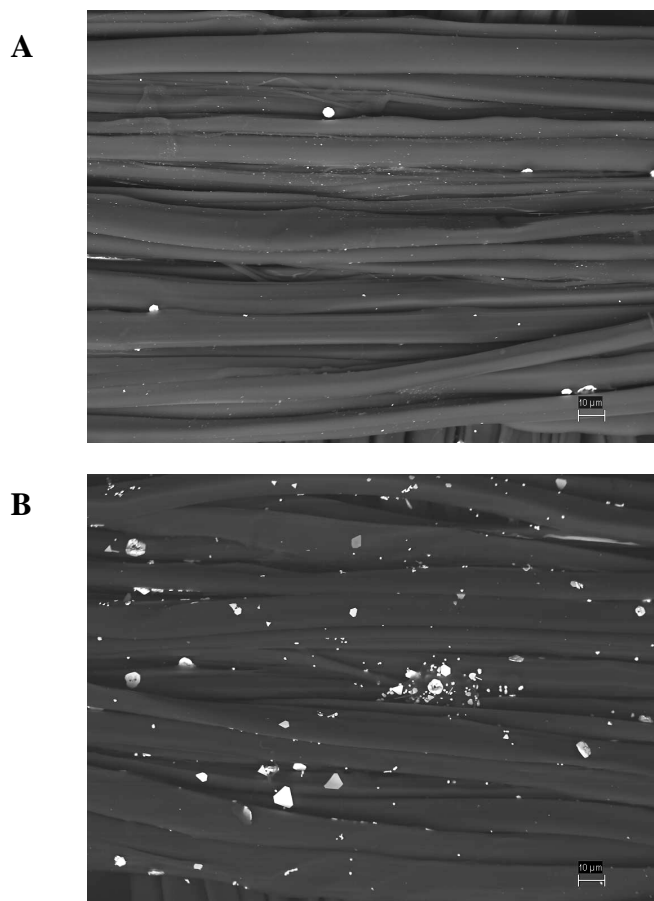
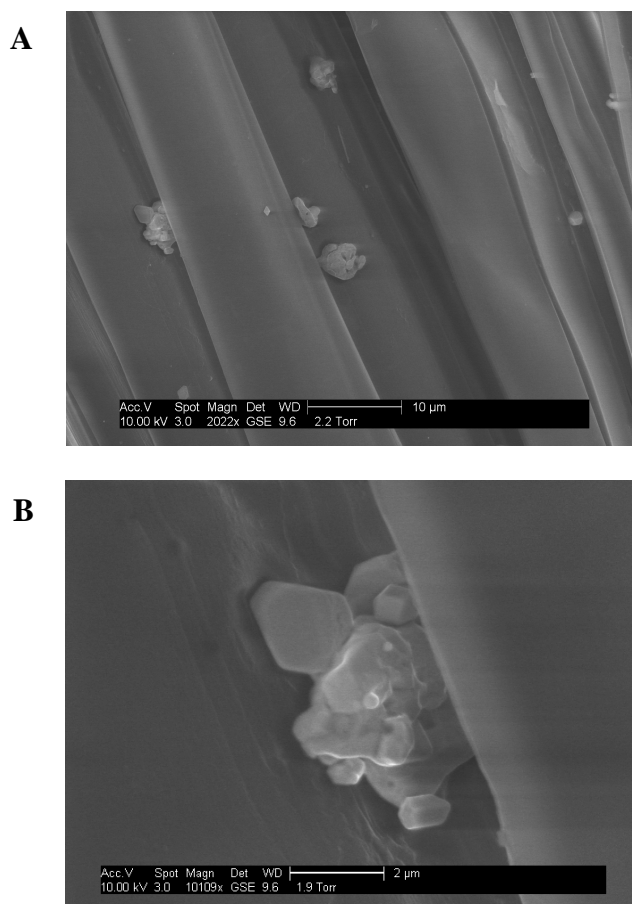


Figure 3 - 16 : Photos ESEM : (A) Echantillon de type Au  $\times 100$  et (B) Echantillon de type Au  $\times 500$

Notons que ces photos ont également révélées la formation de particules aux formes géométriques bien marquées (formes triangulaires), caractéristiques de monocristaux d'or.

D'autre part, une analyse d'échantillon avec une encore plus forte concentration, Au x 1000, a révélé la présence de très gros agglomérats (Figure 3 - 17). Ceci explique la perte de coloration des échantillons synthétisés avec de telles concentrations. Nous avons en effet vu que les échantillons de types Au x 1000 avaient une coloration jaune. Cette couleur est bien due à la présence de gros agglomérats métalliques qui réfléchissent la lumière et ne l'absorbent plus comme les petites particules plasmoniques.



*Figure 3 - 17 : Photos ESEM d'un échantillon de type Au x 1000 – Formation de gros agglomérats de particules et de grosses particules*

De beaux résultats ont été obtenus par cette technique, mais il est cependant difficile d'observer les « petites » particules. C'est pourquoi des analyses en absorption UV-Visible ont été réalisées en complément.



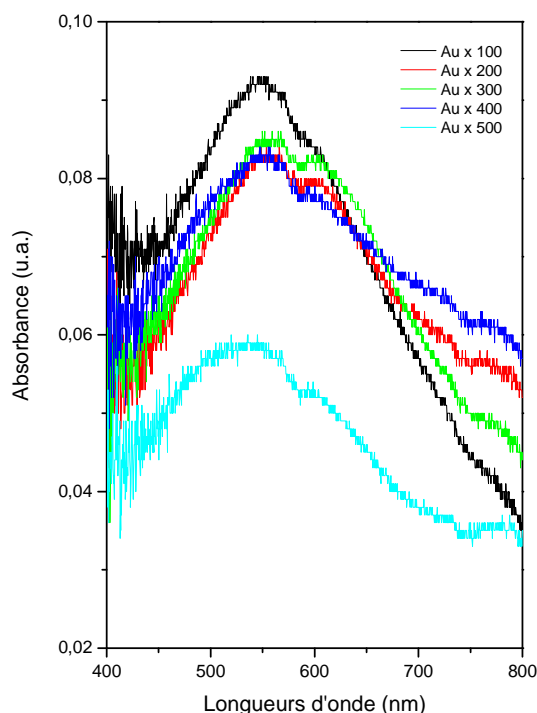


Figure 3 - 18 : Gamme des spectres d'absorption pour les échantillons de type Au x 100, x 200, x 300, x 400 et x 500

Les spectres d'absorption de la Figure 3 - 18 permettent également de confirmer notre hypothèse concernant la perte de l'effet plasmon lié aux particules d'or puisqu'on observe effectivement une forte diminution du maximum d'intensité pour le spectre de l'échantillon de type Au x 500. On peut remarquer l'omniprésence de la seconde bande d'absorption que nous avons hypothétiquement attribuée à la présence de particules non sphériques.

De ces observations en microscopie et en absorption UV-Visible, il en découle une explication logique, confirmant nos hypothèses, sur l'évolution de la coloration en fonction de la concentration en sel d'or :

- Pour les faibles concentrations : les colorations observées sont rosées, à cause de la présence de petites particules, relativement monodisperses, du fait de la faible concentration.
- Pour les concentrations intermédiaires : en voulant augmenter l'intensité des colorations, nous avons de ce fait augmenté la concentration en sel d'or, et en même temps, la taille des particules et leur polydispersité. En effet, pour des plus fortes concentrations, on va former des germes qui vont croître au fur et à mesure. Or, au cours du processus de

réduction du sel d'or, en même temps que les premiers germes formés vont grossir, on va continuer à former de nouveaux germes. Mais, comme il est plus facile de faire croître des particules déjà existantes que de former de nouveaux germes, on va avoir un taux final de grosses particules plus important. On obtient ainsi un mélange de grosses particules (quelques centaines de nanomètres) donnant une teinte bleue et de petites particules (quelques dizaines de nanomètres) donnant une teinte rouge, générant la coloration violette (bleue + rouge) de nos échantillons.

- Pour les concentrations élevées : les particules sont encore plus grosses du fait de la concentration qui a encore augmenté. On n'a plus de petites particules donnant une teinte rouge cette fois, d'où la coloration bleue de nos échantillons. En plus des grosses particules (teinte bleue), nous avons à faire à la présence d'agglomérats métalliques. Ceux-ci se forment à cause des interactions entre les particules qui augmentent en même temps que la concentration. On se retrouve donc avec des grosses particules encore plasmoniques donnant une teinte bleue (coloration de base de nos échantillons) et avec des agglomérats métalliques qui réfléchissent la lumière et génèrent ainsi les reflets métalliques observés pour ces concentrations.
- Enfin, pour des concentrations encore plus élevées : on ne forme plus que des agglomérats métalliques, d'où la coloration jaune des échantillons pour cette concentration.

Après avoir étudié nos échantillons en fonction de leur concentration, nous nous sommes intéressés à leur morphologie en fonction de leur composition car les colorations obtenues ont montré une importante différence entre les échantillons à base d'or (roses ou violets pour les concentrations comprises entre  $\times 10$  et  $\times 200$  et gris-bleus avec reflets orangés métalliques pour les concentrations comprises entre  $\times 300$  et  $\times 500$ ) et ceux à base de mélanges d'or et d'argent (roses ou rouges pour les concentrations comprises entre  $\times 10$  et  $\times 200$  et violets avec reflets orangés métalliques pour les concentrations comprises entre  $\times 300$  et  $\times 500$ ). Une étude au microscope électronique à balayage, suivie de mesures en absorption UV-Visible, a permis de confirmer la raison pour laquelle une telle différence de coloration existait.

Grâce à nos observations au MET et MEB sur des échantillons de concentrations  $\times 100$ , il a bien été observé que les particules d'or seul semblaient se développer avec une plus grosse dispersion en taille que les particules de type AuAg, comme nous en avons émis

l'hypothèse précédemment. C'est la raison pour laquelle les colorations obtenues à base d'or seul sont plutôt violettes, voire bleutées.

La coloration plus rouge des échantillons à base de mélanges d'or et d'argent semble être quant à elle due à une dispersion en taille beaucoup plus faible des particules, comme nous avons pu le constater par différentes observations MET, montrant des particules plus petites et homogènes en taille pour un échantillon de type AuAg(90/10) x 100 en comparaison avec un échantillon de type Au x 100. Nous avons vu que cette plus faible dispersion en taille est probablement due à la germination de l'argent dans un premier temps, suivie de la croissance d'or autour de ces germes d'argent préalablement formés.

Pour des concentrations plus élevées (x 300 à x 500), comme nous pouvons le voir sur la Figure 3 - 19, les particules AuAg semblent bien légèrement plus petites et monodisperses que celle de type Au, ce qui explique leur coloration plus rouge que celle des particules de type Au seul. Cependant, pour ces concentrations, les colorations tirent un peu vers le violet. Ceci serait dû à la formation de particules qui commenceraient à être polydisperses, à cause de la plus forte concentration (il est plus facile de faire grossir des particules déjà formées que de créer de nouveaux germes, même si on va quand même en former quelques uns). De la même manière que pour les particules d'or seul, ce serait donc la formation d'agglomérats, dû à ces très hautes concentrations, qui donneraient aussi l'effet irisé de nos couleurs.

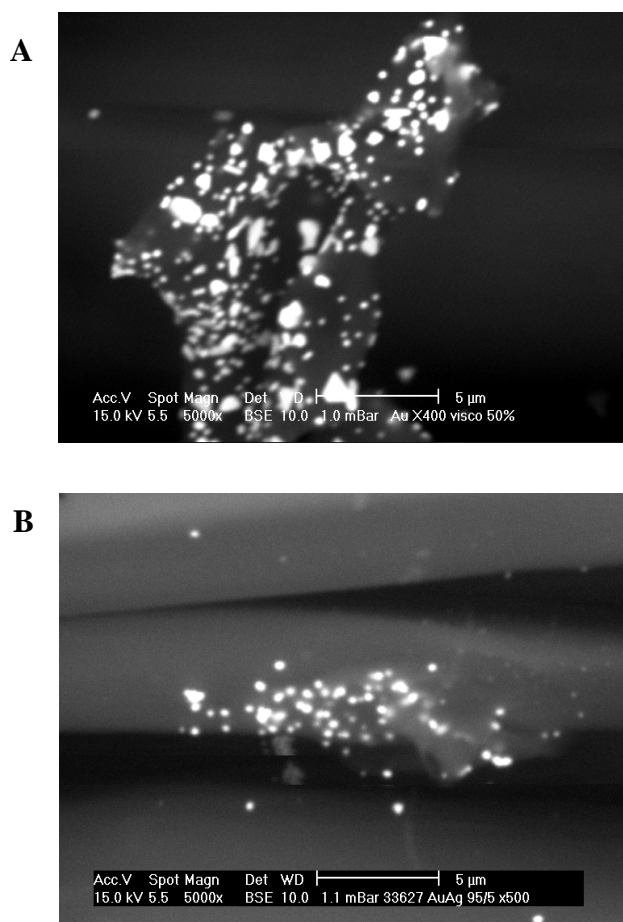


Figure 3 - 19 : Comparaison entre des photos ESEM d'un échantillon de type Au x 400 (A) et d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500 (B)

Comme pour l'étude de l'effet irisé en fonction de la concentration en or seul, nous avons réalisé une étude complémentaire en absorption UV-Visible sur les échantillons de type AuAg, afin de vérifier nos observations microscopiques. Les spectres ainsi obtenus sont présentés à la Figure 3 - 18 / 3 - 20. Nous pouvons observer la même évolution générale des spectres en fonction de la concentration que pour l'or seul, à savoir une diminution significative de la bande plasmon lorsqu'on augmente la concentration en sels métalliques. Ceci confirme donc bien que l'on va progressivement vers la formation du métal, et donc vers la coloration jaune. De plus, les spectres semblent présenter des bandes d'absorption plus fines que ceux des échantillons de type Au seul, et un renflement du côté droit moindre. Ceci confirme la présence de particules plus monodisperses en taille, et l'évolution plus lente vers le métal. Ces observations nécessitent une étude comparative plus particulière entre deux échantillons de même concentration, mais de compositions différentes.

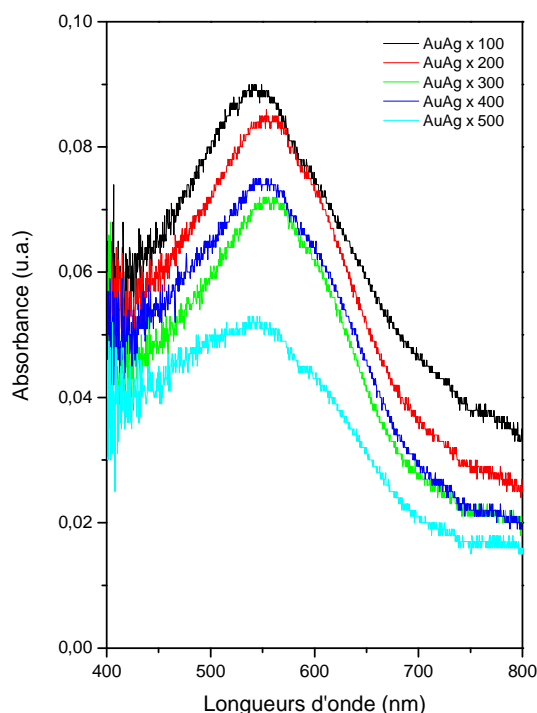


Figure 3 - 20 : Gamme des spectres d'absorption pour les échantillons de type AuAg(95/5) x 100, x 200, x 300, x 400 et x 500

Les spectres d'absorption de deux échantillons de type Au x et AuAg(95/5) x 400 (Figure 3 - 21) ont donc été analysés, et nous permettent de vérifier l'hypothèse formulée sur le décalage de concentrations pour lesquelles on observe l'effet irisé le plus intensément possible en fonction de la composition en sels métalliques. Nous avons en effet émis l'hypothèse que l'effet irisé serait certainement dû à la formation simultanée de particules plasmoniques et d'agglomérats de particules n'absorbant plus la lumière, mais la réfléchissant, donnant ainsi les reflets observés. Or sur ces spectres, nous pouvons bien nous rendre compte qu'en ce qui concerne l'échantillon de type AuAg, la bande plasmon est encore très nette étant donné le pic d'absorption encore très bien formé et très fin. Quant au spectre d'absorption de l'échantillon de type Au, on peut constater que l'on est en train de perdre petit à petit cette contribution plasmon puisqu'on se retrouve avec un pic très large. C'est cet état, entre le plasmon et le métal, qui permet d'obtenir l'effet irisé. Ce même phénomène se produit pour l'argent, mais pour des concentrations légèrement plus élevée puisqu'on avait à la base des pics moins larges en longueur d'onde.

Ces analyses en absorption UV-Visible ont donc permis de confirmer nos hypothèses ainsi que nos observations en microscopie électronique.

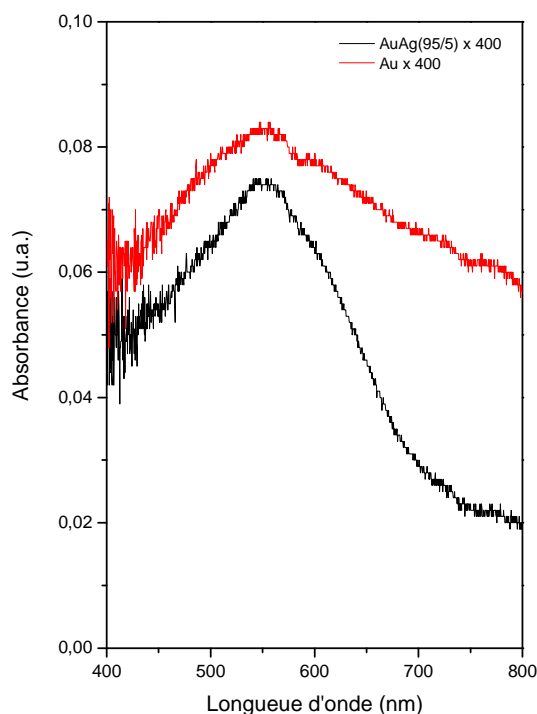


Figure 3 - 21 : Comparaison entre les spectres d'absorption de deux échantillons de type Au et AuAg(95/5) x 400

De la même manière que pour les échantillons à base d'or seul, l'évolution de la coloration des échantillons en fonction de la concentration a pu être expliquée de la manière suivante :

- Pour les faibles concentrations : les colorations de nos échantillons sont rosées, il y a une légère différence avec celles des échantillons de type Au, mais elle n'est pas très importantes pour ces faibles concentrations. Les particules ne sont pas sensiblement différentes.
- Pour les concentrations intermédiaires : les colorations sont cette fois ci beaucoup plus rouges que pour les échantillons de type Au. Ceci est dû à la présence d'argent qui forme, selon nous, des germes autour desquels l'or va croître, contrôlant ainsi la taille des particules. On forme ainsi des particules plus monodisperses, d'où la coloration rouge qui apparaît pour ces concentrations.
- Pour les concentrations élevées : le même phénomène que pour les échantillons de type Au se produit, à savoir la formation simultanée de particules plasmoniques et

d'agglomérats métalliques, pour la même raison que lors de la formation des particules de type Au. La seule différence réside dans la taille des particules plasmoniques qui sont légèrement plus petites que les particules Au du fait qu'au départ les particules de type AuAg sont déjà de taille plus faible. On a donc une coloration violette, avec des reflets métalliques.

- Enfin, pour des concentrations encore plus élevées : on se retrouve dans la même configuration de morphologie des particules que pour les échantillons Au. En effet, pour ces concentrations, aussi bien les particules Au que AuAg sont confrontées à de fortes interactions entre elles, et forment donc de gros agglomérats métalliques, d'où la coloration jaune des échantillons pour ces concentrations.

Parallèlement, des échantillons de type AuAg(99,5/0,5) avaient également été réalisés afin de mieux contrôler la croissance des particules sur la soie que lors de l'élaboration d'échantillon de type Au seul. En effet, les échantillons obtenus avec de l'or seul sont plus difficilement reproductibles car nous avons vu que nous contrôlons assez mal la taille de ces particules. Or en ajoutant 5% molaire d'argent dans notre préparation, nous obtenons des particules plus monodisperses et donc plus facilement reproductibles. Par contre la couleur s'en retrouve considérablement changée puisque nous passons d'un gris bleuté avec reflets orangés pour l'or seul à un violet avec reflets orangés pour les échantillons contenant 5% d'argent. L'idée était donc d'ajouter une quantité beaucoup plus faible d'argent dans notre solution (0,5% molaire), afin de contrôler la taille des particules, tout en conservant la gamme de couleur propre à l'or pur. L'argent, comme dans le cas des échantillons de type AuAg(95/5), servirait alors de germe pour la croissance de l'or sans en influencer trop la couleur. Cette composition n'a pas été retenue pour le développement industriel mais nous avons tout de même étudié les particules de ce type afin de confirmer l'influence de l'argent sur la formation des particules.

La Figure 3 - 22 montre les photos ESEM obtenues sur deux échantillons : Au x 400 et AuAg(99,5/0,5) x 400. Il semblerait bien qu'en ajoutant simplement 0,5% molaire d'argent on arrive à obtenir des particules plus homogènes en taille. Ceci est surtout très visible sur les photos avec un grandissement x 10 000. Nous voyons en effet la présence de grosses particules au milieu de plus petites sur l'échantillon Au x 400, alors que ce phénomène est beaucoup moins présent dans le cas de l'échantillon contenant un faible pourcentage d'argent.

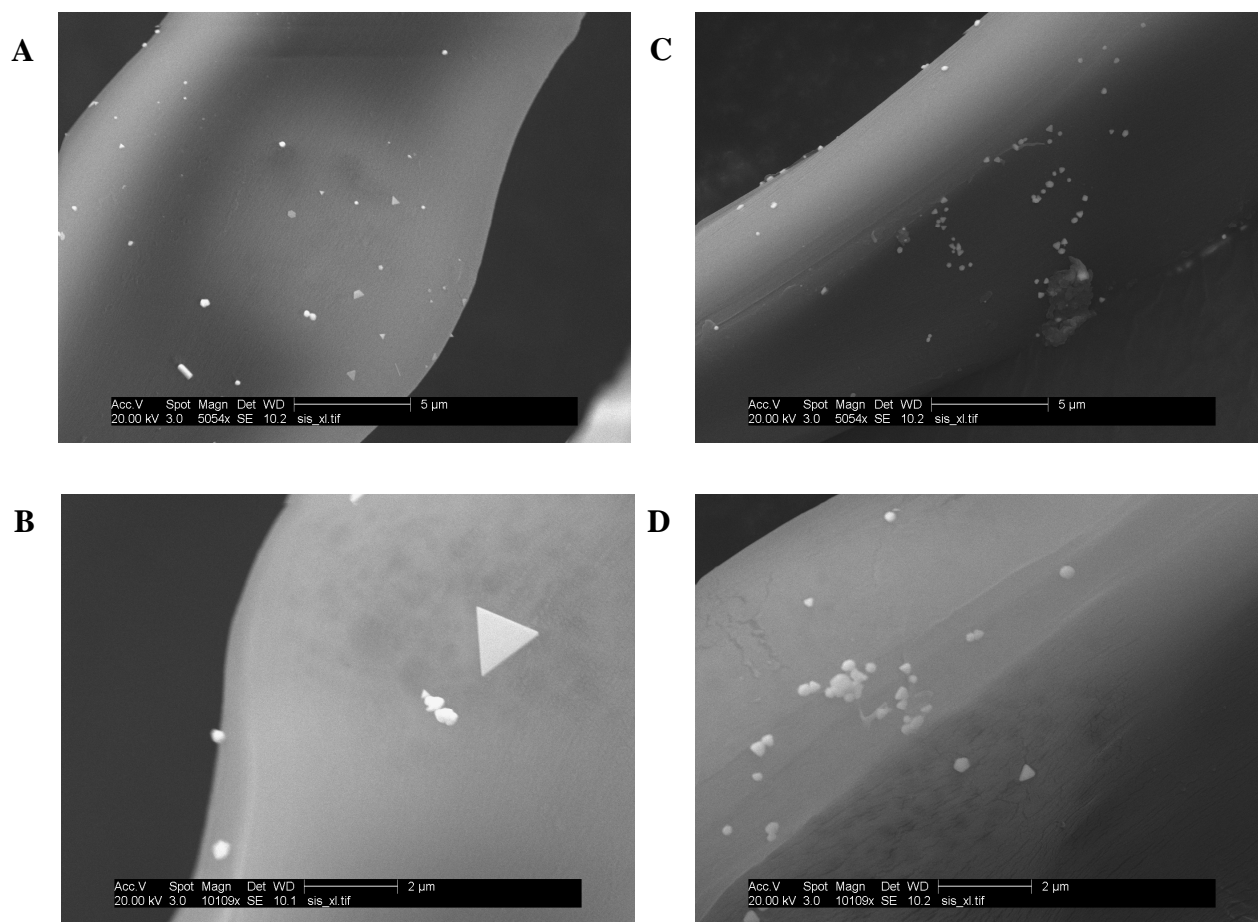


Figure 3 - 22 : Photos ESEM d'échantillons de type Au x 400(A et B) et AuAg(99,5/0,5) x 400 (C et D) pour des grossissements x 5000 (A et C) et x 10000 (B et D) environ

L'argent permettrait donc bien de contrôler la croissance des particules, même en petite proportion par rapport à l'or. En contrôlant cette croissance, on semble obtenir des particules plus monodisperses qui influencent la coloration du textile.

Nous avons également fait de la microscopie à force atomique (AFM) sur nos échantillons. Cette technique n'est pas facile à réaliser sur ce type de support mais possède une excellente résolution latérale et transversale, permettant d'accéder aux plus petites particules. Une pointe miniature se déplace sur l'échantillon analysé et donne une cartographie de sa surface [1].

Nous avons donc observé trois échantillons afin de les comparer et de voir si les résultats obtenus sont en adéquations avec nos observations MET et MEB. La Figure 3 - 23 montre les photos obtenues sur un échantillon de soie nue, un échantillon de type Au x 400 et un échantillon de type AuAg(95/5) x 500.



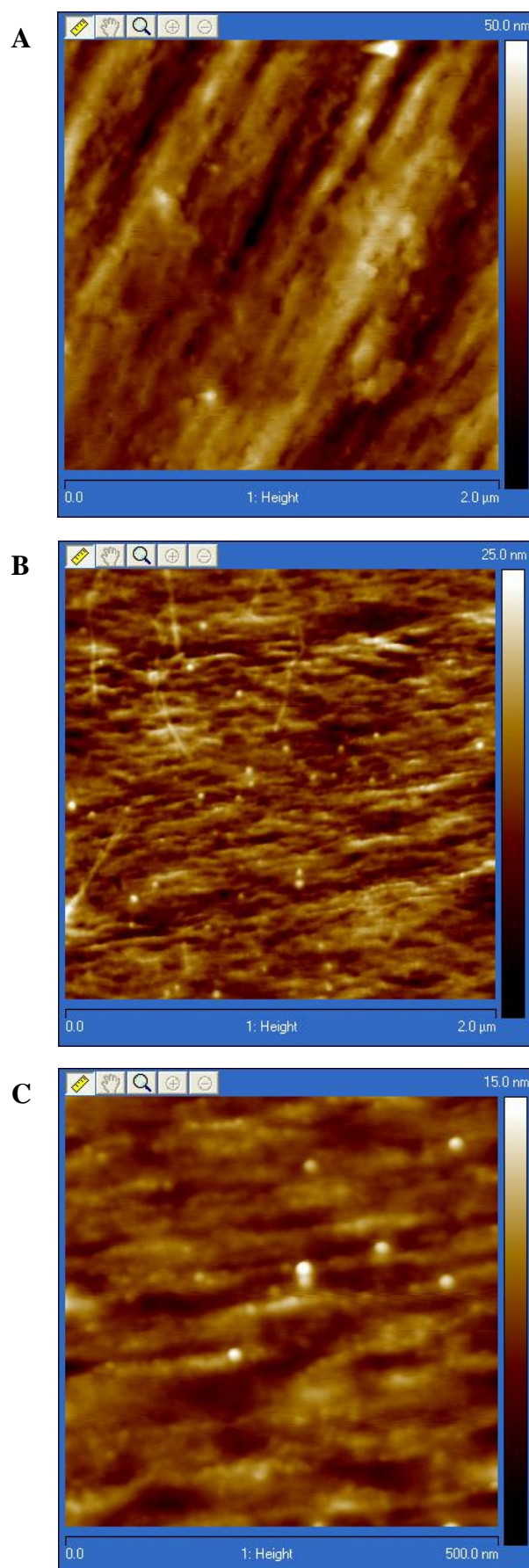


Figure 3 - 23 : Photos AFM : (A) soie nue, (B) Au x 400 et (C) AuAg(95/5) x 500

Sur ces photos nous pouvons voir que sur l'échantillon de type Au x 400 il y a présence de particules sur la fibre de soie observée. Ces particules semblent faire quelques dizaines de nanomètres, selon les cas. En ce qui concerne l'échantillon de type AuAg(95/5) x 500, l'observation AFM a révélé la présence de particules de taille inférieure, allant jusqu'à 20 nm pour les plus grosses. Ces observations confirment donc bien nos observations TEM.

D'autre part on peut remarquer, grâce à ces photos AFM, que les particules semblent se former préférentiellement et s'aligner le long des aspérités des fibres aussi bien dans le cas de l'échantillon Au x 400 que pour celui de type AuAg(95/5) x 500. Cette information est nouvelle, nous ne pouvions pas observer ce phénomène grâce aux autres techniques de microscopies utilisées.

Afin de mieux exploiter ces données, nous avons réalisé des analyses de sections sur la photo de l'échantillon de type AuAg(95/5). C'est-à-dire que nous avons tracé, à l'aide d'un logiciel, la courbe correspondant au relief de l'échantillon le long d'une ligne ou section choisie. Les résultats ainsi obtenus sont montrés à la Figure 3 - 24.

- Analyse A : La courbe rouge nous donne le relief transversal d'une fibre de soie, c'est-à-dire la profondeur des aspérités le long desquelles les particules semblent se former préférentiellement. Ces aspérités ne sont pas régulières le long des fibres puisqu'on peut voir sur la courbe rouge que la profondeur de ces dernières varie entre 1 et 3 nm environ. On peut même observer un « trou » de 5 nm en fin de section. Quant à la courbe bleue, elle représente le relief de cette même fibre de soie (section parallèle à la précédente – rouge) mais avec la présence d'une particule au milieu de la section analysée. On peut alors constater que la particule en question ne mesure que 2 nm de hauteur, pour un diamètre d'environ 10 à 15 nm. Cette observation pourrait confirmer la présence de particules en forme de triangle.
- Analyse B : Pour cette analyse nous avons choisi d'étudier le relief longitudinal sur une section passant par deux particules. Nous pourrions de cette manière avoir une mesure plus précise des particules, sans être gênés par les aspérités des fibres. Les deux particules ainsi disséquées semblent toutes les deux avoir un diamètre de l'ordre de 30 à 50 nm pour une hauteur d'un peu plus de 5 à 10 nm. Cette analyse de section nous informe donc sur la manière dont les particules sont déposées sur la soie. En effet, leurs diamètres étant plus important que leurs hauteurs, elles ne sont pas parfaitement sphériques et se développent

en « s'aplatissant » sur la fibre. Cela peut également traduire la présence de particules triangulaires.

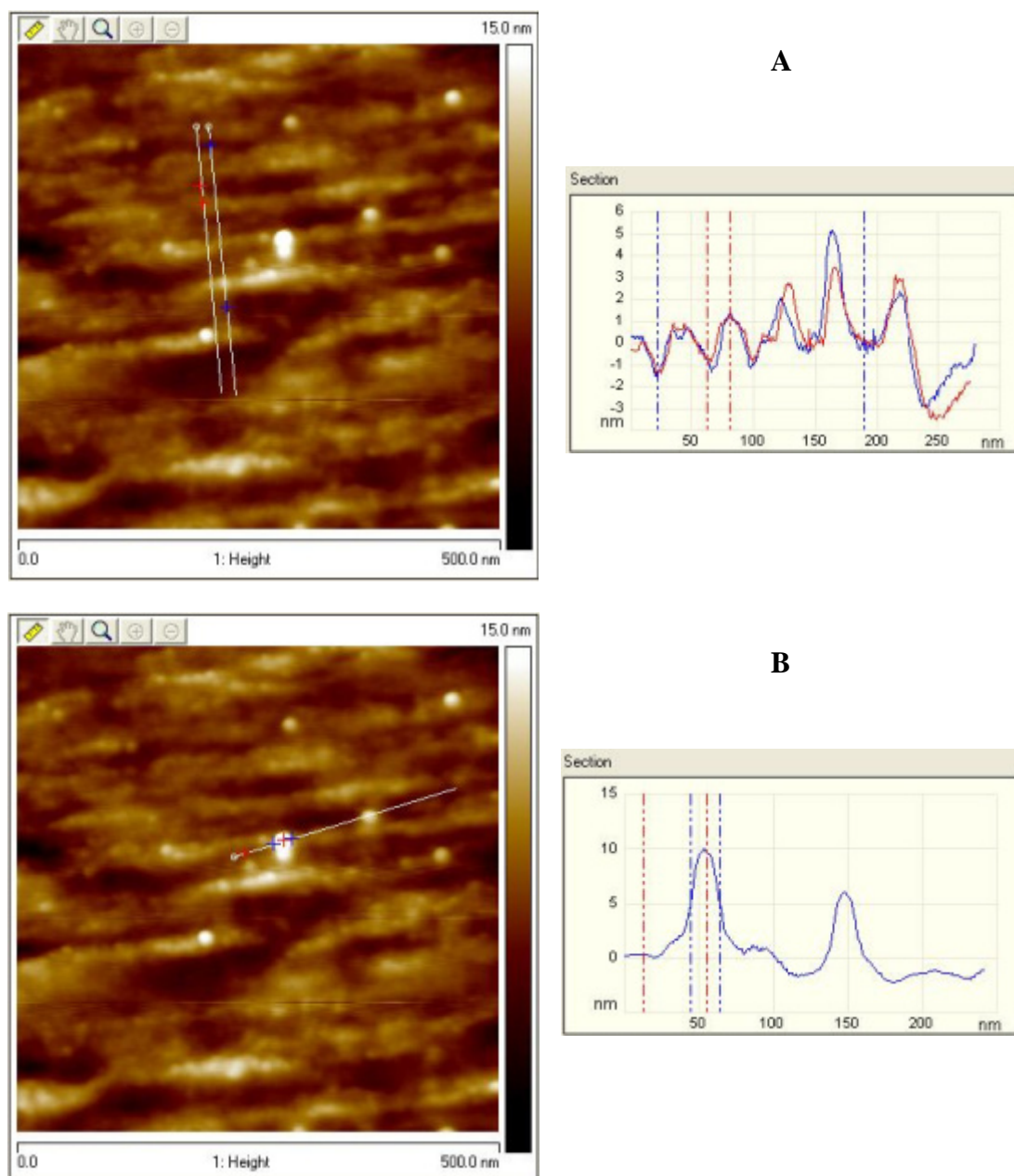


Figure 3 - 24 : Analyses de section sur une photo AFM d'un échantillon de type AuAg(95/5) x 500

Ces analyses en AFM nous ont donc permis de confirmer des observations déjà effectuées par les autres méthodes, comme la taille des particules, et de mettre en évidence certaines informations auxquelles nous n'avions pas eu accès par les autres méthodes d'analyses employées, comme cette aplatissement des particules sur la soie ou leur croissance le long des aspérités des fibres.

### 2.3.2. Etude statistique de la taille des particules de type Au

Nous avons réalisé une étude statistique de la taille des particules sur deux photos d'un échantillon de type Au x 400. Chaque particule a été mesurée par un logiciel pour obtenir un histogramme du nombre de particules en fonction de leur taille. La Figure 3 - 25 et la Figure 3 - 26 représentent les photos analysées ainsi que les histogrammes correspondant.

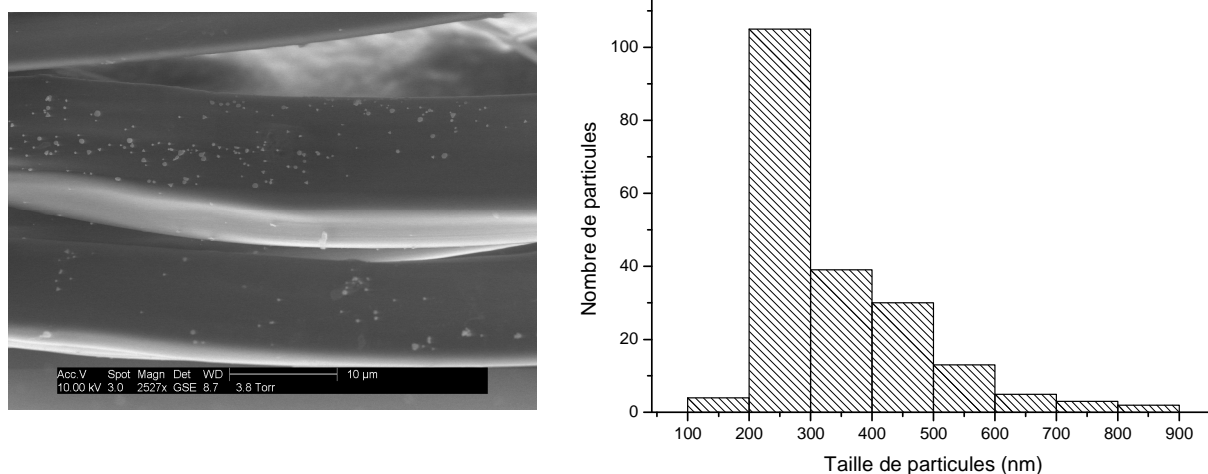


Figure 3 - 25 : A gauche : Photo ESEM d'un échantillon de type Au x 400 pour un grandissement de x 5000 environ ; à droite : Histogramme des tailles de particules de la photo de gauche

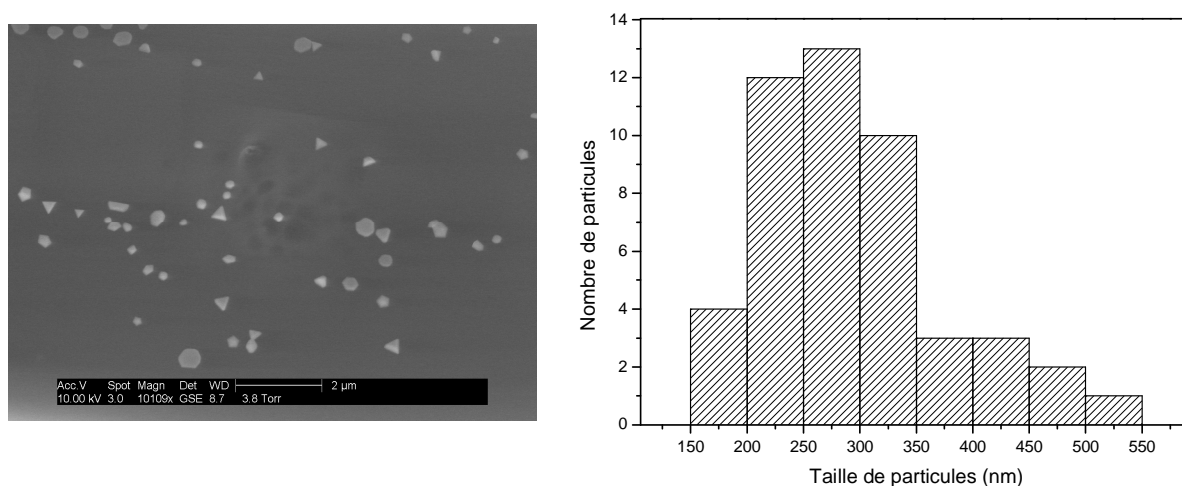


Figure 3 - 26 : A gauche : Photo ESEM d'un échantillon de type Au x 400 pour un grandissement de x 10000 environ ; à droite : Histogramme des tailles de particules de la photo de gauche

De cette étude, des tailles moyennes de nanoparticules métalliques ont pu être déduites : de 200 à 300 nm avec une répartition en taille allant de 100 nm à 900 nm environ. Il faut noter que la résolution du MEB ne permet pas d'observer les particules dont la taille est comprise entre 0 et 100 nm, c'est pour cette raison qu'il n'y a aucune particule dans cet intervalle de taille sur les histogrammes.

Par ailleurs il est important de noter que la répartition des nanoparticules n'est pas du tout homogène sur les fibres de soie. Il existe en effet, au sein d'un même échantillon, des fibres dépourvues de particules, au milieu de fibres qui en sont recouvertes ; ou encore une fibre peut être couverte de nanoparticules à un endroit particulier et complètement nue un peu plus loin. Ces deux observations sont bien visibles sur la photo de la Figure 3 - 25.

### 2.3.3. Etude de la composition des particules

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour vérifier la composition de nos particules : une méthode d'analyse dispersive en énergie ou EDX et la cartographie par rayon X. Ces deux méthodes ont été réalisées par microscopie à balayage classique et non plus environnemental. En effet, comme les microscopes conventionnels, les microscopes à pression contrôlée peuvent être équipés d'un spectromètre de rayon X à sélection d'énergie. Cependant, des artefacts spécifiques aux interactions entre les électrons et les molécules du gaz environnant vont apparaître et pourront s'avérer handicapantes pour la pratique de la microanalyse X. L'interaction électrons/gaz se traduit principalement par trois effets qui sont [2] :

- une excitation du gaz qui va générer une émission d'électrons et de photons X
- un effet d'absorption par le gaz des photons émis
- un élargissement du faisceau d'électrons incidents appelé « skirt » ou « skirting ».

Les échantillons analysés sont donc préalablement métallisés à l'or pour les rendre conducteurs.

### 2.3.3.1. Analyse dispersive en énergie (EDX)

Lors de cette méthode d'analyse chimique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV [2] (en pratique, souvent dans un microscope électronique à balayage standard). L'impact provoque alors l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ,
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules ou de films minces.

Nous avons réalisés différentes microanalyses X de nos échantillons. Tout d'abord nous avons comparé un échantillon de soie nue métallisé à l'or avec un morceau d'échantillon comprenant des particules. Cette mesure a été effectuée dans le but de montrer, lors des différentes analyses, qu'il ne s'agit pas seulement du pic de l'or issu de la métallisation, mais bien du signal de particules d'or. Les spectres ainsi obtenus sont présentés à la Figure 3 - 27. Sur ces derniers, on peut bien voir une différence d'intensité importante entre le pic Au dû à la simple métallisation et le pic Au issu de l'analyse de particules sur la soie. On a ainsi prouvé par la même occasion que nos particules sont bien des particules d'or.

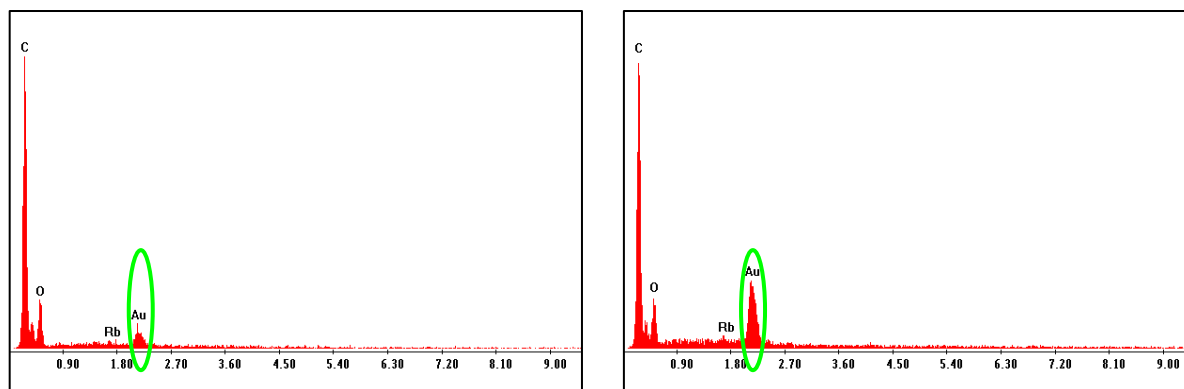


Figure 3 - 27 : A gauche : spectre de microanalyse X d'un échantillon de soie nue métallisé à l'or ; à droite : spectre de microanalyse X d'une particule sur un échantillon de soie de type Au x 400

D'autres analyses sur des échantillons de type Au ont montré la présence de particules d'or également.

Il est plus difficile de réussir à détecter l'argent dans nos échantillons de type AuAg(95/5). En effet, plusieurs analyses ont été réalisées sans jamais voir apparaître de pic

correspondant à l'argent sur les spectres obtenus. Les analyses correspondantes à l'étude d'un échantillons de type AuAg(95/5) sont présentées à la Figure 3 - 28.

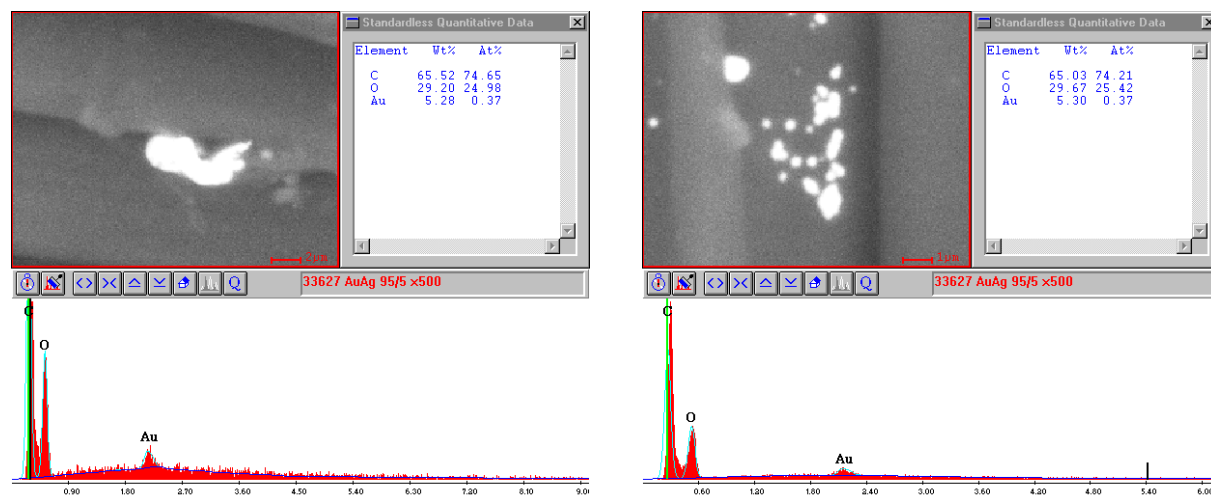


Figure 3 - 28 : Microanalyse X pour un échantillon de type AuAg(95/5) x 500

Ces analyses, pourtant effectuée sur un échantillon de type AuAg, n'ont en effet pas permis de mettre en évidence la présence d'argent. Ceci peut être dû à deux hypothèses distinctes : soit l'argent est présent en trop faible quantité pour pouvoir être détecté, soit l'argent est entouré d'une couche d'or, empêchant ainsi sa détection. Nous avons relevé les valeurs quantitatives de ses mesures mais elles ne sont pas significatives étant donné la répartition inhomogène des particules sur les fibres de soie.

Une dernière microanalyse X a été réalisé sur un échantillon de type AuAg(95/5) x 1000 afin de révéler la présence d'argent grâce à la très forte concentration. Les résultats sont présentés en Figure 3 - 29.



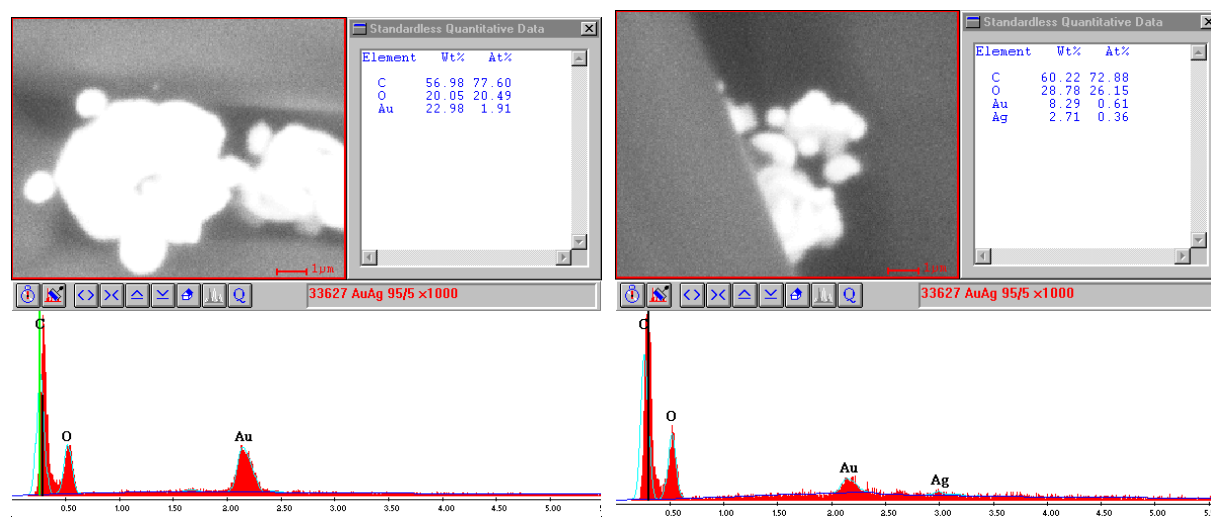


Figure 3 - 29 : Microanalyse X pour un échantillon de type AuAg(95/5) x 1000

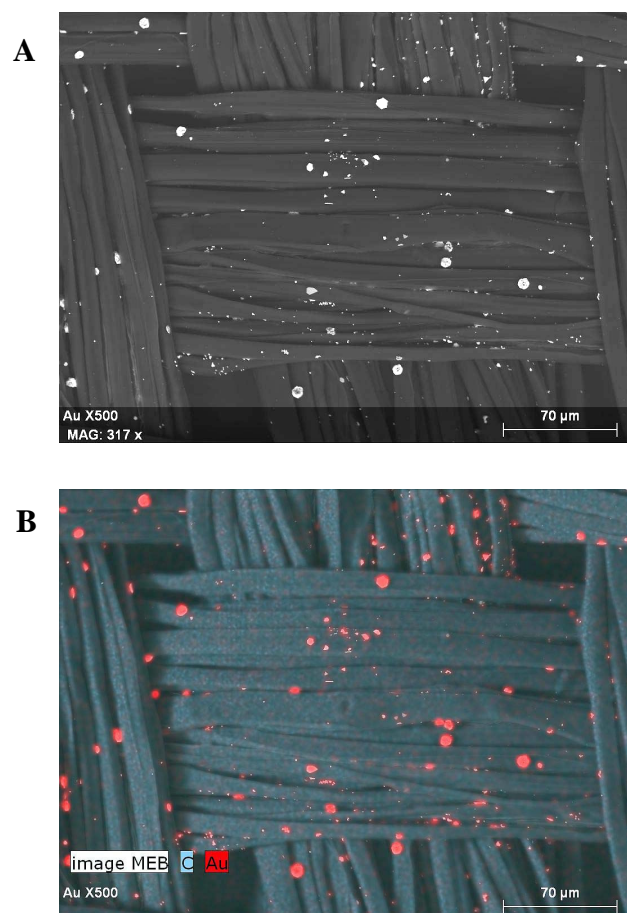
L'analyse d'un premier agglomérat n'a toujours pas permis de distinguer le pic caractéristique de l'argent, malgré la forte concentration en métal. Cependant, une seconde analyse, sur un autre agglomérat, a enfin mis en évidence la présence d'un petit pic lié à l'argent. C'est la seule manière directe avec laquelle nous avons réussi à prouver la présence d'argent dans nos échantillons de type AuAg.

### 2.3.3.2. Cartographie X

Une cartographie X est une image en couleurs ou niveaux de gris donnant la répartition spatiale d'un élément chimique sur un champ donné de l'échantillon. Le principe d'analyse est le suivant [2] : le faisceau électronique balaie le champ que l'utilisateur souhaite imager. Le balayage se fait pas à pas, ligne par ligne. En chaque position du faisceau électronique sur l'échantillon, le spectromètre va mesurer l'intensité X (nombre de coups comptés pendant un temps donné) pour chacune des raies analytiques des éléments préalablement définis, et afficher en cette position dans chacune des cartographies X élémentaire correspondante, un pixel dont l'intensité, c'est-à-dire son niveau de gris ou de couleur, sera fonction de l'intensité mesurée.

Nous avons réalisé une cartographie X de l'élément Au sur un échantillon de soie de type Au x 500. Cette cartographie, présentée en Figure 3 - 30, permet de montrer que les particules observées sont bien des particules d'or.





*Figure 3 - 30 : (A) Photo MEB d'un échantillon de type Au x 500 ; (B) Cartographie X de l'élément Au (en rouge) sur la photo (A)*

### 3. Conclusion

Par la méthode de synthèse in-situ des nanoparticules métalliques sans réducteur supplémentaire, et avec de fortes concentrations en sels métalliques, nous avons pu obtenir des colorations originales et reproductibles : deux types d'effets innovants ont été développés.

Pour l'un d'entre eux il s'agit d'un effet irisé de nos couleurs pour des fortes concentrations (entre  $\times 300$  et  $\times 500$ ). La coloration apparaît de deux couleurs différentes selon l'angle d'observation et le type d'éclairage. Pour l'or seul, elle oscille entre du gris bleu et du orange et pour les mélanges d'or et d'argent, entre du violet et du orange. Un second effet optique a également été mis en évidence en rematage grâce à un phénomène d'addition des concentrations de nos pâtes d'impression à base de pigments métalliques. En effet, en superposant deux pâtes violettes de nanoparticules métalliques avec une concentration  $\times 400$  on obtient un jaune correspondant à une concentration  $\times 800$  et non un violet plus foncé comme ce serait le cas en superposant deux colorants classiques violets. Cette capacité d'addition des concentrations nous a également permis de réaliser des dégradés ou fondus de couleur continus entre deux teintes bien distinctes, sans démarcation, en jouant simplement sur l'ouverture de la gaze du cadre d'impression. Une faible ouverture engendrera une faible concentration et donc une coloration rouge ou violette selon la composition ; une grande ouverture de gaze laissera passer une forte concentration de particules et la coloration sera alors jaune. Tous ces effets ne sont pas accessibles ou très compliqués à mettre en œuvre avec des colorants classiques.

De plus, une étude sur la stabilité des pâtes d'impression a également été faite et a permis de constater que nos pâtes d'impression sont stables de J+4 à J+7 après préparation puisqu'elles permettent de révéler des couleurs reproductibles. D'autre part, quelque soit le temps d'attente entre l'impression et le fixage, les couleurs sont également reproductibles.

Une atmosphère saturée en vapeur d'eau lors du fixage s'est avérée nécessaire au développement de la couleur, c'est-à-dire à la réduction des particules métalliques. En effet des tests de polymérisation à sec ont été réalisés et n'ont pas permis la révélation des couleurs.

Toutes ces conclusions nous ont permis de penser à une industrialisation du procédé, et dans ce sens, un brevet est d'ailleurs en cours de dépôt.

Différents prototypes sont en cours de développement pour mettre en avant la particularité des colorations obtenues à base de pigments métalliques : des cravates avec un dégradé continu de couleurs ainsi que des carrés mettant en avant effets irisés et superposition. Mais pour cette partie de l'étude, ce sont les « artistes » qui doivent prendre le relai.

## 4. Références

- 
- [1] Christian Frétny, Jean-Claude Rivoal, *Techniques de l'ingénieur*, Référence R1394 (2005)
- [2] François Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses (2008)



---

# CHAPITRE 4 : CARACTERISATIONS INDUSTRIELLES, PROPRIETES TECHNIQUES DES ECHANTILLONS



---

# 1. Introduction

Quelques soient les applications pour lesquelles ils sont destinés, les textiles sont soumis à des attaques physico-chimiques comme par exemple la lumière, l'eau, les frottements et bien d'autres encore. C'est pour cette raison qu'il existe un grand nombre de tests servant à évaluer la résistance des colorations à ces attaques. Les colorations à base de nanoparticules métalliques étant nouvelles, un grand nombre de ces tests ont été réalisés sur nos colorations afin d'en évaluer les propriétés techniques.



## 2. Pré-requis

Avant de décrire à proprement parler les différents essais de solidité que l'on a réalisés sur nos échantillons et d'en donner les résultats, certaines informations nécessaires à l'évaluation des données obtenues vont être décrites.

### 2.1. Echelle des gris pour l'évaluation des dégorgements

Dans cette partie nous allons donner le principe et le mode d'emploi [1] de l'échelle des gris utilisée pour l'évaluation des dégorgements provoqués sur les tissus témoins lors des différents essais de solidités.

- Principe : l'échelle de base à 5 degrés est constituée par cinq paires de bandes étalons blanches ou grises (ou étalons de tissus gris ou blancs), chacune représentant un écart visuel de couleur ou contraste correspondant aux indices 5, 4, 3, 2 et 1. Cette échelle de base peut être complétée par des bandes étalons analogues illustrant des contrastes correspondant aux demi-indices 4-5, 3-4, 2-3 et 1-2 ; une telle gamme est appelée échelle à 9 degrés. L'échelle utilisée lors de nos tests de solidité est photographiée à la Figure 4 - 1.

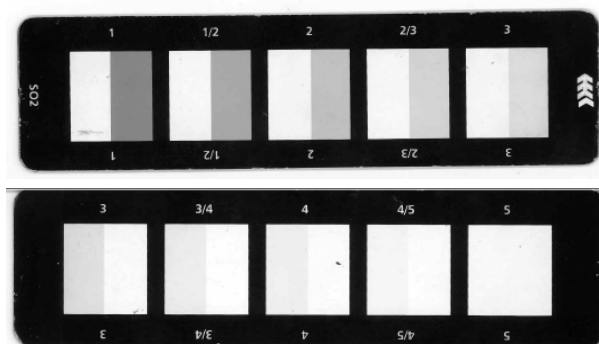


Figure 4 - 1 : Photo de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégorgements

- Mode d'emploi : on place côte à côte, dans un même plan et dans le même sens, un échantillon du tissu témoin dans son état d'origine et le morceau de textile qui a constitué

une partie de l'éprouvette<sup>i</sup> composée soumise à l'essai. On éclaire les surfaces par la lumière du jour ou par une source équivalente de lumière de 600 lx ou plus. La lumière doit avoir un angle d'incidence sur les surfaces d'environ 45°, et l'observation doit être faite approximativement perpendiculairement au plan des surfaces. On compare ainsi l'écart visuel entre le tissu témoin dans son état d'origine et celui qui a été soumis à l'essai, avec les divers degrés de l'échelle des gris.

L'indice de dégorgement de l'éprouvette est le numéro de l'échelle de gris présentant un contraste équivalent à celui qui est observé entre le tissu témoin dans son état d'origine et celui ayant subi le traitement. L'indice 5 n'est attribué que lorsqu'il n'y a aucune différence entre le morceau traité et le tissu témoin dans son état d'origine.

Lorsqu'une série d'évaluations a été effectuée, il est nécessaire de comparer toutes les paires d'éprouvettes auxquelles on a donné le même indice. Cela donne une bonne indication de la constance dans l'appréciation, puisque toutes les erreurs deviennent évidentes. Les paires qui ne semblent pas avoir le même degré de contraste sont mises à part et recomparées avec l'échelle de gris, et, si nécessaire, l'indice sera changé.

### 2.2. Echelle des gris pour l'évaluation des dégradations

Après avoir décrit le principe et l'utilisation de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégorgements nous allons donner la description et le mode d'emploi [2] de l'échelle des gris utilisée pour l'évaluation des dégradations de la coloration des textiles provoquées par les essais de solidité.

- Principe : Le principe est le même que celui de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégorgements décrit dans le paragraphe précédent. Nous n'allons donc pas le décrire une nouvelle fois ici. Par contre, l'échelle ne présente pas les mêmes spécifications colorimétrique, la Figure 4 - 2 montre une photo de l'échelle utilisée pour évaluer les dégradations sur nos échantillons.

---

<sup>i</sup> Une éprouvette constitue l'ensemble des textiles sur lequel le test de qualité va être effectué. Elle se compose soit de l'échantillon à tester seul, soit souvent de l'échantillon à tester et d'un ou plusieurs tissus témoins sur lesquels on va mesurer le dégorgement. La dégradation (évaluée par une autre échelle des gris) est évaluée sur l'échantillon que l'on veut soumettre au test lui-même.

---

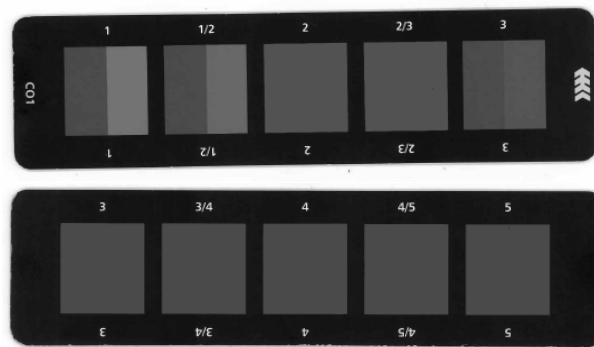


Figure 4 - 2 : Photo de l'échelle des gris pour l'évaluation des dégradations

- Mode d'emploi : on place côte à côte, dans un même plan et dans le même sens, un échantillon du tissu dans son état d'origine et l'éprouvette de ce même tissu ayant subi l'essai. Ensuite on procède de la même manière que dans le paragraphe précédent, sous le même type de lumière, avec les mêmes directions d'illumination et d'observation. On compare de cette façon l'écart visuel entre la teinture initiale et la teinture dégradée, avec les divers degrés de l'échelle de gris.

La détermination de l'indice se déroule de la même manière que pour l'évaluation des dégorgements.

Après ce paragraphe expliquant l'utilisation des outils principaux nécessaires à l'évaluation des dégorgements et des dégradations survenant sur les textiles lors des essais de solidité, nous pouvons nous intéresser, à proprement parler, aux tests que nous avons effectués sur nos échantillons. Ces différents tests feront l'objet des paragraphes suivants.

### 3. Evaluation des propriétés techniques de nos colorations

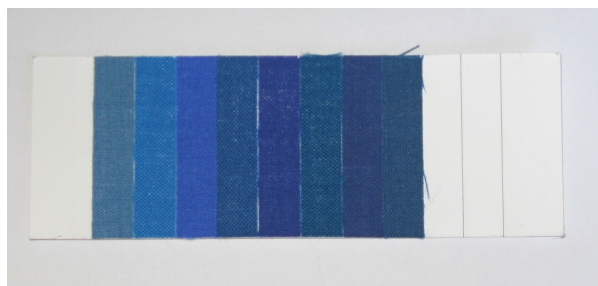
#### 3.1. Solidité des teintures à la lumière artificielle

##### 3.1.1. Principe et protocoles de mesure

Cette partie présente la méthode utilisée pour la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'action d'une source de lumière artificielle, représentative de la lumière naturelle du jour (D65) [3].

Le principe est le suivant : une éprouvette de textile est exposée à la lumière artificielle dans des conditions prescrites, à côté de huit références de laine teinte en bleu. La solidité est évaluée par comparaison de la dégradation de la coloration de l'éprouvette avec celle des références.

Les références de bleus utilisées et fabriquées en Europe sont identifiées par la désignation numérique 1 à 8. Ces références sont des tissus de laine teinte en bleu avec des colorants particuliers, référencés. Elles s'échelonnent de 1 (très faible solidité des teintures) à 8 (très haute solidité des teintures), de sorte que chaque référence d'un numéro supérieur est approximativement plus solide que la précédente. La Figure 4 - 3 montre une photo de l'échelle des bleus que nous avons utilisés lors de nos essais.



*Figure 4 - 3 : Echelle des bleus utilisée pour les essais de solidité à la lumière artificielle*

L'humidité doit être contrôlée lors du processus. Elle ne peut être mesurée qu'en déterminant la solidité à la lumière d'un témoin caractéristique pour le contrôle de l'humidité. Il s'agit d'un tissu de coton teint à l'aide d'un colorant azoïque rouge. Ce témoin de contrôle

d'humidité a été étalonné en l'exposant face au sud en plusieurs lieux de l'ouest de l'Europe à différentes époques de l'année. Ces expositions ont été réalisées en présence des références placées dans des récipients fermés hermétiquement, contenant de l'air maintenu à des humidités constantes entre 0 et 100%. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure 4 - 4.

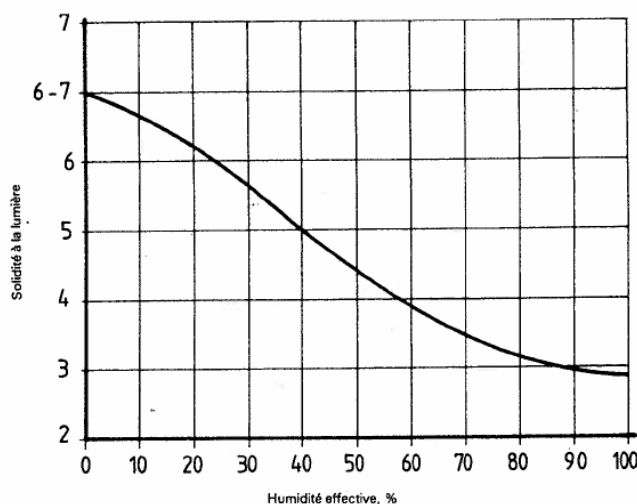


Figure 4 - 4 : Valeurs moyennes obtenues par les expositions du témoin de contrôle de l'humidité

Plusieurs éléments sont nécessaires pour réaliser un test de solidité à la lumière artificielle :

- Un appareillage à arc au xénon : la source de lumière consiste en une lampe à arc au xénon dont la température de couleur est comprise entre 5500 K et 6500 K.
- Un carton opaque, ou autre matière mince opaque, afin de recouvrir partiellement les éprouvettes et les références.
- Un capteur de température.
- L'échelle de gris pour l'évaluation des dégradations.
- Une source lumineuse pour l'évaluation des couleurs.

La taille des éprouvettes peut varier selon le nombre d'éprouvettes à soumettre à l'essai et selon les formes et dimensions des portes éprouvettes fournis avec l'appareil. En vue de faciliter les manipulations, l'éprouvette ou les éprouvettes à soumettre à l'essai, ainsi que les bandes bleues de références similaires (mêmes dimensions, même forme), peuvent être montées sur une carte ou plusieurs cartes. Les caches doivent être en contact étroit avec les surfaces des zones non exposées des éprouvettes et des références de façon à obtenir une ligne de démarcation nette entre les zones exposées et non exposées.

Les conditions d'exposition normales (zone tempérée) sont les suivantes : humidité effective modérée ; solidité à la lumière du témoin de contrôle d'humidité : 5 ; température maximale : 50°C.

Le mode opératoire se déroule en plusieurs étapes : on dispose l'éprouvette et les références comme illustré par la Figure 4 - 5, avec un cache opaque AB en travers du tiers central de l'éprouvette et des références de bleus. On expose le tout à la lumière de la lampe à arc au xénon dans les conditions indiquées précédemment et on suit l'action de la lumière en retirant le cache et en examinant fréquemment l'éprouvette. Lorsque la dégradation peut être perçue comme étant égale au degré 4 à 5 de l'échelle de gris, on note le numéro de la référence présentant une dégradation semblable (cela constitue l'évaluation préliminaire de la solidité des teintures). On poursuit ensuite l'exposition jusqu'à ce que le contraste entre la partie exposée et la partie non exposée de l'éprouvette soit égal au degré 4 de l'échelle de gris. Puis, on recouvre un deuxième tiers de l'éprouvette et des références avec un deuxième cache (CD sur la Figure 4 - 5). On poursuit toujours l'exposition jusqu'à ce que le contraste entre la partie complètement exposée et la partie non exposée de l'éprouvette soit égal au degré 3 de l'échelle de gris.

L'évaluation finale en indices numériques est basée sur les contrastes, égaux au degré 3 de l'échelle de gris, entre les parties exposées et non exposées de l'éprouvette. Une fois l'exposition terminée, on retire tous les caches, découvrant ainsi les surfaces séparées qui ont été exposées pendant des durées différentes, avec au moins une surface qui n'a pas été exposée à la lumière. On compare alors les dégradations de l'éprouvette avec les dégradations correspondantes des références sous un éclairage approprié. La solidité des teintures de l'éprouvette est le numéro de la référence qui présente des dégradations analogues. Si l'éprouvette présente des dégradations qui sont plus proches de la référence imaginaire à mi-chemin entre deux références voisines que de l'une ou l'autre des deux références consécutives, on doit lui attribuer un indice intermédiaire, par exemple 3-4.

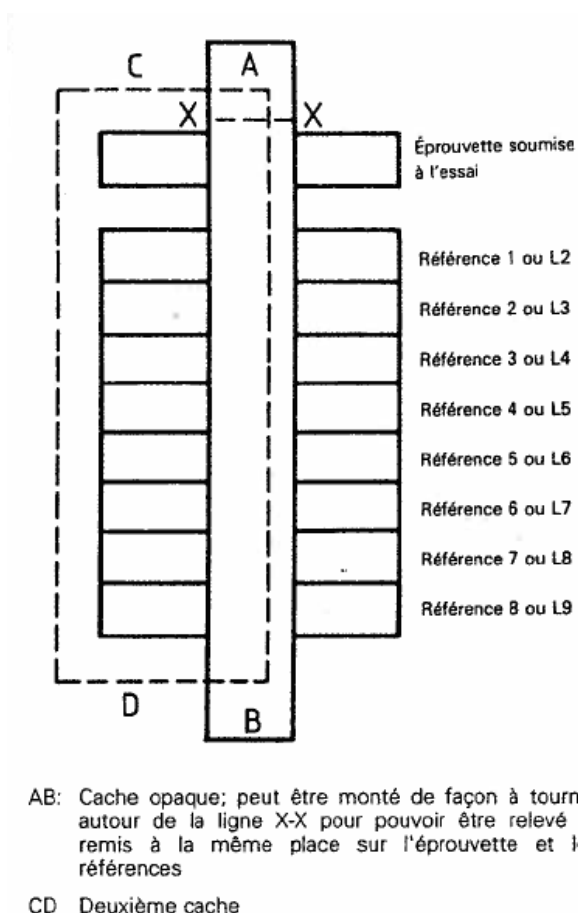


Figure 4 - 5 : Montage des éprouvettes et des références

Si la teinte de l'éprouvette est moins solide que celle de la référence 1, on attribue un cotation de 1.

Si la solidité des teintures est égale ou supérieure à 4, l'évaluation préliminaire, basée sur le contraste égal au degré 4-5 de l'échelle de gris devient significative.

### 3.1.2. Résultats

Des essais de solidité à la lumière artificielle ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les mesures ont été effectuées avec une humidité de 50 %. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 1.

Tableau 4 - 1 : Résultats de solidité des teintures à la lumière artificielle pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	Cotation de la dégradation
Au x 50	>7
Au x 100	>7
Au x 400	>7
AuAg(95/5) x 50	>7
AuAg(95/5) x 100	>7
AuAg(95/5) x 400	>7

Les teintures de nos échantillons ont une solidité à la lumière artificielle supérieure à 7 (sur 8), ce qui est une valeur exceptionnelle. En effet, cette cotation n'est jamais atteinte avec des colorants classiques. Ces résultats permettent d'envisager facilement une utilisation de nos colorations dans le domaine de l'ameublement ou des textiles d'extérieur (maillots de bain, serviette de plage, ameublement d'extérieur...), où une longue exposition au soleil ne risque pas de détruire les colorations.

### 3.2. Solidité des teintures à différents types d'eau

#### 3.2.1. Solidité des teintures à l'eau

##### 3.2.1.1.Principe et protocoles de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'immersion dans l'eau [4].

Pour cela, le principe est le suivant : une éprouvette du textile à analyser, en contact avec un ou plusieurs tissus témoins, est immergée dans l'eau, puis égouttée et placée entre deux plaques, sous une pression déterminée, dans un appareil d'essai. L'éprouvette et le ou les tissus témoins sont séchés séparément. La dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorçage du ou des tissus témoins sont évalués à l'aide des deux échelles des gris respectives.



Ce test de solidité nécessite l'utilisation de plusieurs éléments :

- Un appareil d'essai, composé d'un cadre en acier inoxydable dans lequel une masse d'environ 5 kg, ayant une base de 60 mm x 45 mm, est exactement ajustée de façon qu'une pression de 12,5 kPa puisse être appliquée sur les éprouvettes placées entre des plaques de verre ou de plastique acrylique mesurant chacune environ 60 mm x 115 mm x 1,5 mm.
- Une étuve maintenue à  $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- De l'eau de qualité 3<sup>ii</sup>.
- Des tissus témoins : soit un tissu témoin multifibre, soit deux tissus témoins monofibres, l'un d'eux composé du même genre de fibre que le textile à soumettre à l'essai, ou, dans le cas de mélanges, du même genre que la fibre prédominante ; le second est composé de la fibre indiquée dans le Tableau 4 - 2, ou, dans le cas de mélanges, du genre de la deuxième fibre en importance.

Tableau 4 - 2 : Tissus témoins monofibres

Si le premier tissu témoin est	Le second doit être
coton	laine
laine	coton
soie	coton
lin	laine
viscose	laine
acétate ou triacétate	viscose
polyamide	laine ou coton
polyester	laine ou coton
acrylique	laine ou coton

- L'échelle de gris pour l'évaluation des dégradations et l'échelle de gris pour l'évaluation des dégorgements.

La préparation des éprouvettes peut se dérouler de deux manières : soit on assemble une éprouvette de 40 mm x 100 mm à un morceau de tissu témoin multifibre de mêmes dimensions par une couture sur l'un des plus petits côtés, le tissu multifibre étant placé contre la face endroit de l'éprouvette ; soit on place une éprouvette de 40 mm x 100 mm entre deux

---

<sup>ii</sup> L'eau de qualité 3 est une eau partiellement déionisée à l'aide d'une membrane échangeuse d'ion

---

morceaux de mêmes dimensions des tissus témoins monofibres et on les coud ensemble, le long des quatre côtés.

Le mode opératoire se déroule en plusieurs étapes : on mouille complètement chaque éprouvette composite dans des récipients distincts, en les immergeant dans le l'eau de qualité 3 à la température ambiante. On sort chacune des éprouvettes de l'eau et on les étend entre deux plaques, sous une pression de 12,5 kPa, dans l'appareil d'essai préalablement chauffé. Celui-ci, contenant les éprouvettes composites, est placé dans l'étuve pendant 4 heures à 37°C. Enfin, on ouvre l'éprouvette composite et on la laisse sécher en la suspendant à l'air à une température ne dépassant pas 60°C, de manière à ce que les deux ou trois parties soient en contact seulement par la couture.

On évalue ensuite la dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur le ou les tissus témoins à l'aide des échelles de gris respectives.

### 3.2.1.2.Résultats

Des essais de solidité à l'eau ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 3.

Tableau 4 - 3 : Résultats de solidité des teintures à l'eau pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Rèf.	Cotation				
	Nuance (dégradation)	Dégorgement des fibres			
		Témoin 1	Cotation	Témoin 2	Cotation
Au x 50	5	Soie	5	Coton	5
Au x 100	5	Soie	5	Coton	5
Au x 400	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 50	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 100	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 400	5	Soie	5	Coton	5

Nos teintures ont des solidités à l'eau maximales, de 5 sur 5. Ces résultats sont donc très bons et permettent de ne pas craindre le contact de l'eau avec nos échantillons, ce qui facilite les utilisations diverses.

### 3.2.2. Solidité des teintures à l'eau de mer

#### 3.2.2.1.Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'immersion dans l'eau de mer [5].

Le principe est le même que pour les tests de solidité à l'eau (paragraphe 3.2.1.1), sauf qu'au lieu d'immerger l'éprouvette dans de l'eau, on la plonge dans une solution de chlorure de sodium.

Les éléments utilisés sont les mêmes que pour l'évaluation de la résistance des textiles à l'eau : un appareil d'essai comme décrit au paragraphe 3.2.1.1, une étuve maintenue à 37°C, un ou des tissus témoins, les échelles de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements, et, au lieu d'une eau de qualité 3 seule, une solution de chlorure de sodium à 30 g/L, préparée en utilisant de l'eau de qualité 3.

Les éprouvettes sont préparées comme dans le paragraphe 3.2.1.1.

Le mode opératoire et la procédure d'évaluation des indices de solidité sont également les mêmes qu'au paragraphe 3.2.1.1 pour le test de solidité des teintures à l'eau. Seule l'eau est remplacée par la solution de chlorure de sodium préparée préalablement.

#### 3.2.2.2.Résultats

Des essais de solidité à l'eau de mer ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 4.

Tableau 4 - 4 : Résultats de solidité des teintures à l'eau de mer pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	Cotation				
	Nuance (dégradation)	Dégorgement des fibres			
		Témoins 1	Cotation	Témoins 2	Cotation
Au x 50	5	Soie	4-5	Coton	5
Au x 100	4-5	Soie	4-5	Coton	5
Au x 400	4-5	Soie	4-5	Coton	4-5
AuAg(95/5) x 50	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 100	5	Soie	4-5	Coton	4-5
AuAg(95/5) x 400	4-5	Soie	5	Coton	5

Encore une fois, nos résultats sont très bons puisqu'ils sont au minimum de 4-5 pour chacun de nos échantillons, aussi bien pour la dégradation que pour le dégorgement sur les tissus témoins. En plus de la bonne tenue de nos colorations à la lumière, ce test nous permet d'envisager d'autant plus une utilisation balnéaire, sans risque de dégradation des colorations par l'eau de mer.

### 3.2.3. Solidité des teintures à l'eau chlorée (eau de piscine)

#### 3.2.3.1.Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'action du chlore actif aux concentrations habituellement utilisées pour désinfecter l'eau des piscines (javellisation) [6]. Trois variantes des conditions d'essai sont prescrites. Les concentrations en chlore actif de 50 mg/L et 100 mg/L sont destinées à l'évaluation des vêtements de bain. La concentration de 20 mg/L en chlore actif est destinée à l'évaluation des accessoires tels que robes de plage et serviettes. Pour notre part, nous avons réalisé nos tests avec la plus forte concentration en chlore actif (100 mg/L).

Le principe est le suivant : une éprouvette de textile est traitée dans une solution de chlore très diluée, d'une concentration donnée (100 mg/L pour notre cas), puis séchée. La

dégradation de la coloration de l'éprouvette est évaluée à l'aide de l'échelle de gris correspondante.

Ce test nécessite l'utilisation de divers éléments :

- Un dispositif mécanique approprié, comprenant un bain d'eau contenant un arbre rotatif qui porte, radialement, des récipients en verre ou en acier inoxydable d'une capacité de  $550 \text{ mL} \pm 50 \text{ mL}$  ; le fond des récipients est à  $45 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$  de l'axe de l'arbre. L'ensemble « arbre et récipients » est animé d'un mouvement de rotation à une fréquence de  $40 \text{ min}^{-1} \pm 2 \text{ min}^{-1}$ . La température du bain d'eau est contrôlée par thermostat pour maintenir la solution d'essai à la température prescrite  $\pm 2^\circ\text{C}$ .
- Une solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) de composition suivante : 40 g/L à 160 g/L de chlore actif, 120 g/L à 170 g/L de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), 20 g/L maximum d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), 20 g/L maximum de carbonate de sodium et 0,01 g/L maximum de fer ( $\text{Fe}$ ). Cette solution sera nommée « Solution 0 » dans la suite.
- Une solution d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) contenant 100 mg de chlore actif par litre, à  $\text{pH} = 7,5 \pm 0,05$ . Cette solution est préparée comme suit :

Solution 1 : Diluer 20 mL de solution 0 à un litre d'eau.

Solution 2 : 14,35 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (dihydrogénophosphate de potassium) par litre.

Solution 3 : 20,05 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  (monohydrogénophosphate de sodium dihydraté) ou 40,35 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$  (monohydrogénophosphate de sodium dodécahydraté) par litre.

Toutes les solutions d'hypochlorite de sodium doivent être préparées immédiatement avant usage.

A 25 mL de solution 1, ajouter un excès d'iodure de potassium ( $\text{KI}$ ) et d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), puis titrer l'iode libéré avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mol/L, en utilisant l'amidon comme indicateur.

Soit  $V$  le volume de solution de thiosulfate de sodium nécessaire.

Pour chaque litre de solution d'essai à  $\text{pH} 7,5 \pm 0,05$  utiliser :  $705/V$  mL de solution 1, 100 mL de solution 2 et 500 mL de solution 3, dilués dans 1 litre d'eau.

Avant utilisation, vérifier le pH de la solution et ajuster si nécessaire à l'aide d'une solution de soude à 0,1 mol/L.

Les éprouvettes à soumettre au test doivent mesurer 40 mm x 100 mm.

Le mode opératoire est le suivant : chaque éprouvette doit être soumise à l'essai séparément dans un récipient du dispositif mécanique. On immerge l'éprouvette dans la solution d'hypochlorite de sodium, le rapport de bain étant de 100 : 1, en s'assurant que l'éprouvette est mouillée à fond. On ferme le récipient et on soumet à agitation, à 27°C, durant une heure dans la pénombre. Après ce traitement, on retire l'éprouvette du récipient, on l'essore et on la sèche en la suspendant à l'air à la température ambiante, toujours dans la pénombre.

Enfin, on évalue la dégradation de la coloration de l'éprouvette à l'aide de l'échelle de gris appropriée.

### 3.2.3.2. Résultats

Des essais de solidité à l'eau chlorée ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Ces essais ont été réalisés avec la plus forte concentration en chlore actif répertoriée dans la norme, c'est-à-dire 100 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 5.

*Tableau 4 - 5 : Résultats de solidité des teintures à l'eau chlorée pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400*

Références	Cotation de la dégradation
Au x 50	4-5
Au x 100	5
Au x 400	4-5
AuAg(95/5) x 50	4-5
AuAg(95/5) x 100	5
AuAg(95/5) x 400	4-5

Les indices de solidité de nos teintures à l'eau chlorée sont très bons puisque, pour les moins solides d'entre elles, on atteint tout de même des valeurs de 4-5, quand le maximum est de 5. Ces résultats nous permettent donc d'envisager l'utilisation de ces colorations pour des

maillots de bain ou des accessoires de bain, puisque ces derniers sont souvent détériorés après plusieurs utilisations en piscine. Avec nos colorations, cela ne risque pas d'arriver.

### 3.2.4. Solidité des teintures à la goutte d'eau

#### 3.2.4.1.Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance à la goutte d'eau des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation [7].

Le principe de mesure est le suivant : des gouttes d'eau sont introduites dans une éprouvette du textile au moyen d'une baguette de verre. La dégradation de la coloration de l'éprouvette est évaluée avec l'échelle de gris, après 2 minutes et après séchage.

Les éléments nécessaires à la mise en œuvre de ce test sont les suivants :

- Une pipette, ou un compte-gouttes.
- Une baguette de verre, arrondie à une extrémité.
- L'échelle de gris pour l'évaluation des dégradations.
- De l'eau de qualité 3.

L'éprouvette à soumettre à l'essai doit mesurer 40 mm x 100 mm.

Le protocole de mesure est le suivant : on dépose des gouttes d'eau de qualité 3 sur l'éprouvette à la température ambiante, au moyen de la baguette de verre de façon qu'après pénétration de l'eau dans l'éprouvette, une tache d'environ 20 mm de diamètre soit formée.

Après 2 minutes, on évalue la dégradation de la coloration autour de la goutte au moyen de l'échelle de gris. Ensuite, on sèche l'éprouvette en la suspendant à l'air à la température ambiante, puis on réévalue la dégradation de la coloration.

### 3.2.4.2.Résultats

Des essais de solidité à la goutte d'eau ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 6.

*Tableau 4 - 6 : Résultats de solidité des teintures à la goutte d'eau pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400*

Références	Cotation	
	Dégradation de la coloration	
	Après 2 minutes	Après séchage
Au x 50	3-4	4
Au x 100	3-4	4
Au x 400	4	4-5
AuAg(95/5) x 50	3-4	4
AuAg(95/5) x 100	3-4	4
AuAg(95/5) x 400	3-4	4

Les résultats obtenus sur les solidités de nos colorations à la goutte d'eau sont relativement bons. Il semblerait que l'échantillon de type Au x 400 soit légèrement plus résistant avec ces indices de 3-4 juste après que l'essai ait été réalisé et 4-5 après séchage de la goutte. On peut en effet également remarquer que l'indice de dégradation final des éprouvettes, c'est-à-dire après séchage de la goutte, est dans tous les cas meilleur que sur la goutte encore mouillée. Quoi qu'il en soit ces résultats sont tout de même bons et montre que l'on ne doit pas craindre les gouttes d'eau outre mesure (par exemple pour la pluie).

## 3.3. Solidité des teintures à la sueur

### 3.3.1. Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'action de la sueur produite par le corps humain [8].



Le principe de mesure est le même que celui décrit au paragraphe 3.2.1.1 pour l'évaluation de la solidité des textiles à l'eau, sauf qu'au lieu d'immerger les éprouvettes dans l'eau, elles sont traitées dans deux solutions différentes contenant de l'histidine<sup>iii</sup>.

Les éléments utilisés sont les mêmes que pour l'évaluation de la résistance des textiles à l'eau comme décrit au paragraphe 3.2.1.1: deux appareils d'essai, une étuve non ventilée maintenue à 37°C, un ou des tissus témoins, les échelles de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements, et, au lieu d'une eau de qualité 3 seule, deux solutions préparées de la manière suivante :

- Une solution alcaline, fraîchement préparée, contenant, par litre, 0,5 g de monochlorohydrate d'histidine monohydraté ( $C_6H_9O_2N_3$ , HCl,  $H_2O$ ), 5 g de chlorure de sodium et 5 g d'hydrogéo-orthophosphate disodique dodécahydraté ( $Na_2HPO_4$ , 12  $H_2O$ ) ou 2,5 g d'hydrogéo-orthophosphate disodique dihydraté ( $Na_2HPO_4$ , 2  $H_2O$ ). La solution est amenée à pH = 8 par addition d'une solution de soude à 0,1 mol/L.
- Une solution acide, fraîchement préparée, contenant, par litre, 0,5 g de monochlorohydrate d'histidine monohydraté, 5 g de chlorure de sodium et 2,2 g d'hydrogéo-orthophosphate de sodium dihydraté ( $NaH_2PO_4$ , 2  $H_2O$ ). La solution est amenée à pH = 5,5 par addition d'une solution de soude à 0,1 mol/L.

Les éprouvettes à présenter lors du test sont du même type que celles décrites au paragraphe 3.2.1.1 pour les tests de solidité des teintures à l'eau.

Le protocole de mesure se déroule comme décrit ci-après : on étend l'éprouvette composite dans le fond plat d'un récipient et on la recouvre complètement de solution alcaline. On la laisser immerger durant 30 minutes dans la solution, à la température ambiante. On presse et on remue l'éprouvette de temps en temps pour en assurer une imprégnation régulière et uniforme. Une fois débarrassée du liquide en excès, on place l'éprouvette composite entre deux plaques de verre ou de plastique acrylique sous une pression de 12,5 kPa et on met le tout dans l'un des appareils d'essai, préalablement chauffé à la température d'essai. En suivant le même mode opératoire, on mouille une autre éprouvette composite dans la solution acide cette fois, et on la place dans l'autre appareil à essai préalablement chauffé lui aussi. On dispose les deux appareils d'essai contenant les éprouvettes dans l'étuve à 37°C pendant 4 heures. Une fois ce traitement terminé, on ouvre

---

<sup>iii</sup> L'histidine est l'un des 20 acides aminés codés génétiquement dans l'ADN.

chaque éprouvette composite et on les sèche en les suspendant à l'air à une température ne dépassant pas 60°C, de manière à ce que les deux ou trois parties des éprouvettes soient en contact seulement par la couture.

Enfin, on évalue la dégradation de la coloration de chaque éprouvette et le dégorgement sur le ou les tissus témoins à l'aide des échelles de gris respectives.

### 3.3.2. Résultats

Des essais de solidité à la sueur ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 7.

Tableau 4 - 7 : Résultats de solidité des teintures à la sueur pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	pH	Cotation				
		Nuance (dégradation)	Dégorgement des fibres			
			Témoin 1	Cotation	Témoin 2	Cotation
Au x 50	5,5	5	Soie	5	Coton	5
	8	5		5		5
Au x 100	5,5	5	Soie	5	Coton	5
	8	5		5		5
Au x 400	5,5	4-5	Soie	5	Coton	4-5
	8	4-5		4-5		4-5
AuAg(95/5) x 50	5,5	5	Soie	5	Coton	5
	8	5		5		5
AuAg(95/5) x 100	5,5	5	Soie	5	Coton	5
	8	5		5		5
AuAg(95/5) x 400	5,5	5	Soie	5	Coton	5
	8	5		5		5

Que ce soit pour la sueur ou la sueur acide, les résultats de solidité de nos colorations sont excellents, quel que soit l'échantillon considéré. Ceci consiste en un très bon résultat puisque cela permet d'envisager toute les applications vestimentaires.

### 3.4. Solidité des teintures aux solvants organiques

#### 3.4.1. Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'action des solvants organiques [9].

Le principe de mesure est le suivant : une éprouvette du textile, en contact avec des tissus témoins prescrits, est agitée dans un solvant, puis séchée. La dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur les tissus témoins sont évalués à l'aide des échelles de gris respectives.

Ce test de qualité nécessite plusieurs éléments dont la liste est répertoriée ci-dessous :

- Un récipient approprié, avec un moyen d'agitation (bécher de 500 mL par exemple avec agitation à la main à l'aide d'une baguette de verre ou un récipient fermé, agité par secousse ou rotation sur une machine).
- Le ou les solvants prescrits : l'essai doit être effectué avec le solvant ou les solvants couramment employés dans le pays considéré.
- Un ou des tissus témoins choisis de la même manière que dans le paragraphe 3.2.1.1.
- Les échelles de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements.

Les éprouvettes à soumettre à l'essai sont des éprouvettes composites, préparées de la même manière, et de même dimension, que celles soumises à l'essai de solidité à l'eau (paragraphe 3.2.1.1).

Le mode opératoire se déroule en plusieurs étapes qui sont les suivantes :

- On agite continuellement l'éprouvette composite durant 30 minutes dans le récipient contenant le solvant, à la température ambiante. Si l'agitation est faite à la main, l'éprouvette doit être pressée contre le récipient toutes les 2 minutes à l'aide d'une baguette de verre, sans pour autant sortir l'éprouvette du solvant.
- On exprime l'éprouvette pour éliminer le solvant en excès et on la sèche en la suspendant à l'air à une température de  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  sans découdre. (Pour le séchage, on prend les

précautions de sécurité nécessaires, lorsqu'il s'agit de solvants inflammables ou explosifs.)

Enfin, une fois sèches, on découpe les éprouvettes pour en évaluer la dégradation de coloration et le dégorgement sur les tissus témoins à l'aide des échelles de gris respectives.

### 3.4.2. Résultats

Des essais de solidité aux solvants organiques ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Ces tests ont été réalisés avec du perchloroéthylène, solvant utilisé classiquement pour le nettoyage à sec des textiles. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 8.

*Tableau 4 - 8 : Résultats de solidité des teintures aux solvants organiques pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400*

Références	Cotation				
	Nuance (dégradation)	Dégorgement des fibres			
		Témoin 1	Cotation	Témoin 2	Cotation
Au x 50	5	Soie	5	Coton	5
Au x 100	5	Soie	5	Coton	5
Au x 400	4-5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 50	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 100	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 400	5	Soie	5	Coton	5

Les solidités de nos colorations au perchloroéthylène sont encore une fois excellentes ce qui permet de conclure que nos colorations sont éligibles pour le nettoyage à sec.

### 3.5. Solidité des teintures aux frottements

#### 3.5.1. Solidité des teintures aux frottements à sec et au mouillé

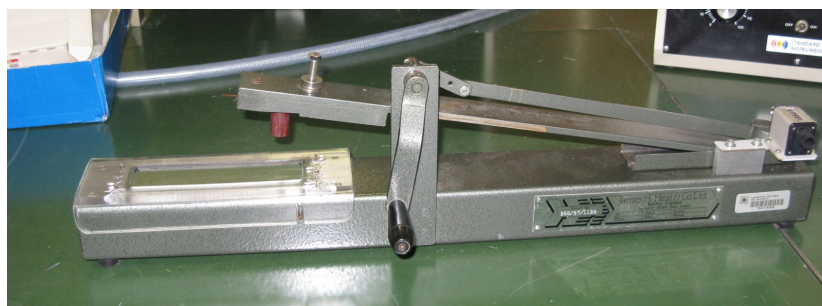
##### 3.5.1.1.Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, y compris les revêtements de sols et autres tissus velours, au frottement et au dégorgement par frottement sur d'autres matériaux [10]. Deux essais sont prévus : l'un en frottant avec un tissu sec et l'autre en frottant avec un tissu mouillé.

Le principe de mesure est le suivant : deux éprouvettes du textile sont frottées avec un tissu sec et avec un tissu mouillé. Le dégorgement sur les tissus de frottement est évalué à l'aide de l'échelle des gris correspondante.

Différents éléments sont nécessaires à la réalisation de cet essai de qualité :

- Un appareil d'essai ou « crocmeter » (Figure 4 - 6), approprié pour la détermination de la solidité des teintures au frottement. Pour tous les textiles, mis à part les velours et revêtements de sols textiles, on utilise une cheville de frottement comprenant un cylindre de 16 mm de diamètre frottant avec un mouvement de va-et-vient en ligne droite, sur une longueur de 100 mm, avec une force de 9 N exercée vers le bas.



*Figure 4 - 6 : Photo du crocmeter utilisé pour les essais de solidité aux frottements*

- Un tissu de frottement en coton.
- Une grille en file d'acier inoxydable de 1 mm de diamètre et ayant une largeur de maille d'environ 20 mm.

- L'échelle de gris pour l'évaluation des dégorgements.

Pour l'éprouvette à tester on utilise deux morceaux d'au moins 50 mm x 140 mm pour l'essai de frottement à sec et deux autres identiques pour le frottement au mouillé. Une éprouvette de chaque paire doit avoir sa longueur dans le sens des fils de chaîne, l'autre dans le sens des fils de trame.

Le mode opératoire est le suivant :

- Chaque éprouvette soumise à l'essai est fixée à l'aide de pattes d'attache sur le socle de l'appareil. Lorsque des textiles multicolores sont soumis à l'essai, il faut prendre garde à mettre les éprouvettes dans une position telle que toutes les teintures du motif soient frottées au cours de l'essai. Dans d'autres cas, si les surfaces d'une même couleur sont suffisamment grandes, plusieurs éprouvettes peuvent être soumises à l'essai et chaque teinture évaluées séparément.
- Il est nécessaire d'éliminer les fibres teintées arrachées au cours du frottement et retenues à la surface du tissu de frottement en pur coton et de ne tenir compte que de la coloration provoquée par le dégorgement des colorants.
- Frottement à sec : on place le tissu de frottement en coton sec sur l'extrémité de la cheville de l'appareil et on frotte d'un mouvement de va-et-vient en ligne droite sur une longueur de 100 mm sur l'éprouvette sèche, 10 va-et-vient en 10 secondes. On fait l'essai séparément dans le sens de chaîne et dans le sens de trame.
- Frottement au mouillé : on fait la même chose que précédemment avec une nouvelle éprouvette sèche et le tissu de frottement en coton qui a été mouillé avec de l'eau en le plaçant sur la grille et essoré de façon qu'il retienne sa propre masse d'eau. Après le frottement, sécher le tissu à la température ambiante.

Enfin, on évalue le dégorgement sur le tissu de frottement en coton à l'aide de l'échelle de gris appropriée.

### 3.5.1.2.Résultats

Des essais de solidité aux frottements à sec et au mouillé ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 9.

Tableau 4 - 9 : Résultats de solidité des teintures aux frottements à sec et au mouillé pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	Dégorgement			
	Sens chaîne		Sens trame	
	Sec	Mouillé	Sec	Mouillé
Au x 50	4-5	4	4-5	4
Au x 100	4-5	4	4-5	4
Au x 400	4-5	4	4-5	4
AuAg(95/5) x 50	4-5	4	4-5	4
AuAg(95/5) x 100	4-5	4	4-5	4
AuAg(95/5) x 400	4-5	4-5	4-5	4-5

Que ce soit pour les solidités aux frottements à sec ou pour les solidités aux frottements au mouillé, les résultats obtenus sont tout à fait acceptables puisqu'ils sont de 4 à 5 quel que soit l'échantillon traité. Ceci est un bon résultat car, quel que soit les applications, les textiles sont souvent soumis à des frottements.

### 3.5.2. Solidité des teintures aux frottements en présence de solvants organiques

#### 3.5.2.1.Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, à l'action combinée du frottement et des solvants organiques utilisés pour le détachage par tamponnement, c'est-à-dire le détachage effectué à la main [11].

Lors de cet essai, une éprouvette du textile est frottée avec un tissu de coton imbibé de solvant. La dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur le tissu de frottement en coton sont évalués à l'aide des échelles de gris respectives.

Les éléments dont on a besoin pour effectuer cet essai sont les suivants :

- Un appareil d'essai approprié comme celui décrit dans le paragraphe 3.5.1.1.
- Un tissu de frottement en coton.

- Une grille en fil d'acier inoxydable de 1 mm de diamètre et ayant une largeur de maille d'environ 20 mm.
- Un des solvants suivants : perchloroéthylène, essence F (essence à nettoyer) ou autre hydrocarbure extrait du pétrole.
- Les échelles de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements.

Deux éprouvettes pour chacun des solvants testés doivent être présentées pour un tel essai. Elles doivent mesurer au moins 50 mm x 140 mm. Une éprouvette de chaque paire doit avoir sa longueur dans le sens des fils de chaîne, l'autre dans le sens des fils de trame.

Le protocole à suivre lors de cet essai est décrit ci-après :

- On mouille le tissu de frottement en coton en le plaçant sur la grille et en faisant tomber dessus, goutte à goutte et uniformément, sa propre masse du solvant approprié.
- On place le tissu de frottement imbibé de solvant sur l'extrémité de la cheville de l'appareil et on frotte d'un mouvement de va-et-vient en ligne droite sur une longueur de 100 mm sur l'éprouvette, 10 fois en 10 secondes, avec une charge sur la cheville de 9 N.
- On réalise la même chose, séparément, dans le sens chaîne et dans le sens trame, pour chacun des solvants.
- Le tissu de frottement est ensuite séché en le suspendant à l'air à une température ne dépassant pas 60°C.

Enfin, on évalue la dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur le tissu de frottement en coton à l'aide des échelles de gris. De la même manière que pour les essais de solidités aux frottements à sec et au mouillé, il est nécessaire d'éliminer les fibres teintées arrachées au cours du frottement et retenues sur le tissu de frottement, afin de ne tenir compte que de la coloration provoquée par le dégorgement des colorants.

### 3.5.2.2. Résultats

Des essais de solidité à l'eau ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 10.



Tableau 4 - 10 : Résultats de solidité des teintures aux frottements en présence de solvants organiques pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	Cotation		
	Nuance (dégradation)	Dégorgement	
		Sens chaîne	Sens trame
Au x 50	5	4-5	4-5
Au x 100	5	4-5	4-5
Au x 400	5	4-5	4-5
AuAg(95/5) x 50	5	4-5	4-5
AuAg(95/5) x 100	5	4-5	4-5
AuAg(95/5) x 400	4-5	4	4

A la vue des résultats obtenus pour les solidités de nos colorations aux frottements en présence de solvants organiques, nos colorations ne risquent pas de perdre leur coloration en cas de détachage localisé.

### 3.6. Solidité des teintures au repassage à chaud

#### 3.6.1. Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, au repassage à sec [12].

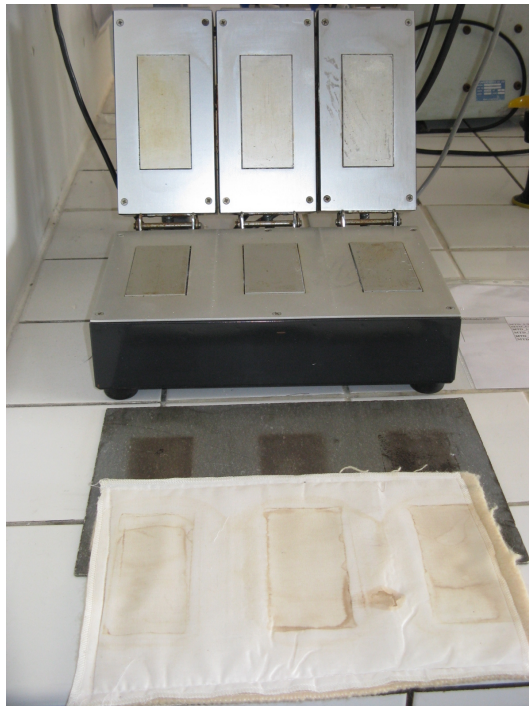
Le principe est de presser l'éprouvette sèche au moyen d'un dispositif thermique (décrit ci-après), à une température et une pression prescrite, durant un temps donné. La dégradation de la coloration de l'éprouvette est évaluée à l'aide de l'échelle de gris appropriée, immédiatement après l'essai, puis de nouveau après 4 heures d'exposition à l'air.

L'appareillage et les matériaux nécessaires à la réalisation de cet essai sont les suivants :

- Un dispositif thermique (Figure 4 - 7) consistant en une paire de plaques parallèles et lisses, équipées d'un système de chauffage électrique, contrôlable avec précision et

exerçant une pression de  $4 \text{ kPa} \pm 1 \text{ kPa}$  sur l'éprouvette. La chaleur doit être transférée à l'éprouvette par la plaque supérieure uniquement.

- Une feuille résistante à la chaleur, non rugueuse, de 3 mm à 6 mm d'épaisseur (Figure 4 - 7).
- De la flanelle de laine ayant une masse surfacique d'environ  $260 \text{ g/m}^2$ . Deux couches de cette étoffe sont utilisées pour obtenir une couche d'environ 3 mm d'épaisseur (Figure 4 - 7).
- Un tissu de coton non teint, blanchi mais non mercerisé, ayant une masse surfacique de  $100 \text{ g/m}^2$  à  $130 \text{ g/m}^2$  et une surface lisse (Figure 4 - 7).
- L'échelle de gris pour l'évaluation des dégradations.



*Figure 4 - 7 : Photo du dispositif thermique, de la feuille résistante à la chaleur sur laquelle est déposée la flanelle de laine recouverte par un tissu de coton non teint utilisés pour les essais de solidité au repassage à chaud.*

L'éprouvette à soumettre à l'essai doit mesurer 40 mm x 100 mm.

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

- Le choix de la température à utiliser pour le repassage dépend, dans une large mesure, du type de fibres et de la structure de l'étoffe ou du vêtement. Dans le cas de mélanges, il est suggéré, en outre, d'utiliser la température appropriée à la fibre qui présente la résistance

la moins élevée à la chaleur. Les températures suivantes correspondent aux trois cas de repassages les plus utilisés : 110°C, 150°C et 200°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

- La plaque inférieure du dispositif thermique est couverte d'une feuille résistante à la chaleur, de flanelle de laine et d'un tissu de coton non teint sec.
- On place l'éprouvette sèche par-dessus le tissu de coton recouvrant la couche de flanelle de laine et on abaisse la plaque supérieure du dispositif thermique. On laisse l'éprouvette ainsi durant 15 secondes à la température choisie.

Enfin, on évalue la dégradation de la coloration de l'éprouvette à l'aide de l'échelle de gris appropriée, immédiatement après l'essai, puis de nouveau après 4 heures.

### 3.6.2. Résultats

Des essais de solidité au repassage à chaud ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. La température de repassage que nous avons choisie et qui s'applique pour la soie est de 110°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 11.

Tableau 4 - 11 : Résultats de solidité des teintures au repassage à chaud pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Références	Température	Etat	Cotation	
			Nuance (dégradation) juste après le test)	Nuance (dégradation) après 4 h
Au x 50	110°C	A sec	5	5
Au x 100	110°C	A sec	5	5
Au x 400	110°C	A sec	5	5
AuAg(95/5) x 50	110°C	A sec	5	5
AuAg(95/5) x 100	110°C	A sec	5	5
AuAg(95/5) x 400	110°C	A sec	5	5

Les indices de solidités au repassage à chaud sont tous de 5 sur 5, aussi bien juste après le test qu'après 4 heures. Ceci montre que nos textiles, colorés à base de nanoparticules métalliques, peuvent être soumis à un repassage classique de la soie sans problème.

### 3.7. Solidité des teintures au lavage avec du savon

#### 3.7.1. Principe et protocole de mesure

Dans cette partie nous allons décrire comment on procède à la détermination de la résistance des teintures sur les textiles de toute nature, à tous leurs stades de transformation, au lavage au savon [13].

Le principe est de laver une éprouvette de textile en contact avec un ou des tissus témoins, à une température prescrite, pendant un certain temps, dans une solution savonneuse, puis de la rincer et de la sécher. La dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur le ou les tissus témoins sont évalués à l'aide des échelles de gris appropriées.

Le matériel nécessaire à cet essai est le suivant :

- Appareil d'essai approprié, constitué de plusieurs récipients fermés hermétiquement.
- Une solution de savon contenant 5 g de savon par litre d'eau. Le savon ne doit pas contenir plus de 5% d'eau. Il est recommandé de disperser le savon énergiquement pendant 10 minutes, à l'aide d'un agitateur, dans une eau de qualité 3, à  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .
- Un ou des tissus témoins choisis de la même manière que dans le paragraphe 3.2.1.1.
- Une grille métallique inoxydable.
- Du papier-filtre.
- Les échelles de gris pour l'évaluation des dégradations et des dégorgements.

Les éprouvettes à soumettre à l'essai sont des éprouvettes composites, préparées de la même manière, et de même dimension, que celles soumises à l'essai de solidité à l'eau (paragraphe 3.2.1.1).

Le protocole à suivre lors de cet essai est décrit ci-après :

- La solution de savon est préparée comme décrit précédemment.
- L'éprouvette composite est placée dans un des récipients de la machine de test avec la quantité nécessaire de solution de savon préalablement chauffée à la température d'essai à  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , pour obtenir un rapport de bain de 50 : 1 mL/g. Le récipient est alors fermé et la

machine est mise en marche à la température indiquée, pendant une durée déterminée, selon les cas. Le minutage est lancé dès l'instant où le récipient est fermé.

- Pour tous les essais, l'éprouvette composite est retirée à la fin du lavage et placée dans un bécher de 4 litres, rempli à moitié avec de l'eau de qualité 3, à température ambiante. On agite doucement, puis on rince pendant 1 minute et on place ensuite le bécher sous l'eau courante froide du robinet pendant 1 minute.
- L'excès d'eau de l'éprouvette composite est extrait en la pressant à la main.
- Elle est ensuite séchée en la pressant à plat entre des papiers-filtres neufs, afin d'éliminer l'excès d'eau restant. Puis on la laisse sécher à l'air sur une grille inoxydable, en contact seulement pas la couture.

La dégradation de la coloration de l'éprouvette et le dégorgement sur le ou les tissus témoins sont évalués à l'aide des échelles de gris respectives.

### 3.7.2. Résultats

Des essais de solidité au lavage avec du savon ont été réalisés sur différents échantillons de type : Au x 50, x 100 et x 400 et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400. Les conditions d'essai pour nos échantillons sont : 30 minutes à 40°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4 - 12.

Tableau 4 - 12 : Résultats de solidité des teintures au lavage avec du savon pour des échantillons de types Au et AuAg(95/5) x 50, x 100 et x 400

Rèf.	Cotation				
	Nuance (dégradation)	Dégorgement des fibres			
		Témoin 1	Cotation	Témoin 2	Cotation
Au x 50	4-5	Soie	5	Coton	5
Au x 100	4-5	Soie	5	Coton	5
Au x 400	4-5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 50	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 100	5	Soie	5	Coton	5
AuAg(95/5) x 400	4-5	Soie	5	Coton	4-5

Nos colorations supportent très bien un lavage en machine avec du savon. En effet, les indices de solidités sont compris entre 4-5 et 5 (sur 5), pour tous les échantillons analysés,

aussi bien pour les dégradations que pour les dégorgements sur les tissus témoins. Ceci permet d'utiliser ce type de colorations sur des textiles voués à être lavés en machine et pas seulement au nettoyage à sec.

## 4. Conclusion

Nos colorations présentes donc des propriétés techniques excellentes. En plus de ne pas créer de contrainte pour le choix des applications potentielles de nos colorations, ces résultats aux différents tests de solidités permettent de montrer une très bonne accroche de nos particules sur la soie puisqu'elles ne sont pas arrachées par frottement de quelque sorte qu'il soit, ni lessivées par lavage, ou attaquées par de l'eau de javel. Nos pigmentations par effet plasmon semblent donc avoir un avenir certains dans le domaine de la coloration des textiles.

## 5. Références

- 
- [1] Norme internationale ISO 105-A03 :1993(F)
  - [2] Norme internationale ISO 105-A02 : 1993(F)
  - [3] Norme internationale ISO 105-B02 : 1994(F)
  - [4] Norme internationale ISO 105-E01 : 1994(F)
  - [5] Norme internationale ISO 105-E02 : 1994(F)
  - [6] Norme internationale ISO 105-E03 : 1994(F)
  - [7] Norme internationale ISO 105-E07 : 1989(F)
  - [8] Norme internationale ISO 105-E04 : 1994(F)
  - [9] Norme internationale ISO 105-X05 : 1994(F)
  - [10] Norme internationale ISO 105-X12 : 1993(F)
  - [11] Norme internationale ISO 105-D02 : 1993(F)
  - [12] Norme internationale ISO 105-X11 : 1994(F)
  - [13] Norma internationale ISO 105-C10 : 2006(F)



---

---

---

## BILAN GENERAL ET PERSPECTIVES

---



## Bilan général et perspectives

Les nanoparticules métalliques ont des propriétés optiques qui diffèrent énormément de celles des métaux massifs grâce au phénomène de résonance plasmon de surface qui a lieu en leur sein. Ainsi, elles apparaissent colorées. Le but de notre étude était donc de réussir à colorer la soie par effet plasmon, et plus particulièrement de développer des effets innovants grâce au greffage de nanoparticules métalliques sur la soie. Plusieurs contraintes dues au caractère industriel de cette étude sont entrées en jeu lors de notre étude : le protocole mis en œuvre devait préférentiellement s'inscrire dans le processus industriel déjà établi par Sport Soie pour l'impression de la soie par des colorants organiques classiques ; en plus de se greffer sur la chaîne industrielle, notre processus devait être pratique à mettre à œuvre, c'est-à-dire ne pas inclure d'étapes préalables trop fastidieuses ; les colorations devaient également être recevables vis-à-vis des contrôles de qualité réalisés en sortie de chaîne industrielle ; un égard important vis-à-vis du coût devait également être porté ; et enfin, nos colorations ou effets innovants devaient « inspirer » les artistes (cahier des charges assez nouveau pour un laboratoire).

Deux méthodes de synthèse ont été mises au point dans le but de colorer la soie. La première se base sur une synthèse de nanoparticules d'or, suivie de l'incorporation de ces nanoparticules sur la soie par sérigraphie ; la solution de nanoparticules servant ici de pâte d'impression. Les nanoparticules sont synthétisées préalablement par la méthode classique de Turkevich, mais en milieu visqueux afin d'atteindre de fortes concentrations, nécessaires à l'intensité de coloration recherchée, sans provoquer l'agglomération des particules. La viscosité du milieu est due à l'utilisation d'épaississants textiles. Cette méthode de synthèse a permis d'accéder à une coloration solide de la soie, mais les couleurs n'étaient pas très variées et grisâtres, malgré des tentatives de modifications de paramètres tels que la concentration en sel métalliques et réducteurs ou le type de réducteur utilisé. Une seconde méthode de synthèse consistant en la réduction in situ de nanoparticules métalliques sur la soie a également été développée. Dans ce cas, le sel d'or est directement dissous dans l'épaississant textile et imprimé par sérigraphie sur la soie. Plusieurs essais avec une surimpression de réducteurs ont été testés, mais il s'est avéré que les colorations étaient plus vives sans réducteur. Lors du processus industriel de fixage des colorants sur la soie, ce sont alors l'eau, l'épaississant

textile, et la soie elle-même, qui couplés à la température élevée (103°C) vont réduire le sel en nanoparticules métalliques et ainsi, colorer la soie. Cette méthode a permis d'accéder à une gamme de couleurs vives et relativement large en faisant varier la concentration en sel d'or dans les pâtes d'impression, ainsi que la composition en sel métalliques. C'est donc ce second mode de synthèse, tout à fait industrialisable, qui a été validé pour poursuivre les études.

Plusieurs concentrations en sel d'or ont tout d'abord été testées. Elles ont permis de colorer la soie dans des tons de violets plus ou moins intenses pour les plus faibles concentrations, voire bleus pour des concentrations intermédiaires, et même jaunes pour les concentrations très élevées. Afin d'élargir la gamme de couleurs accessibles, des essais avec des alliages à base d'or et d'argent ont été réalisés. Des pâtes d'impression de type AuAg avec différents ratios massiques Au/Ag ont ainsi été imprimées sur soie. Les impressions issues des alliages de type AuAg(95/5) ont permis l'obtention de colorations beaucoup plus rouges qu'avec de l'or seul. D'autres essais ont été réalisés avec des alliages d'or et de platine et d'or et de palladium mais n'ont pas permis d'obtenir un résultat comparable aux alliages d'or et d'argent et présentaient un coût trop important d'un point de vue industriel, surtout pour le platine. Les deux compositions Au et AuAg(95/5) ont donc été retenues par les industriels et ont fait l'objet de plus amples investigations.

En plus de parvenir à colorer la soie par effet plasmon de nanoparticules métalliques, cette étude a permis de développer des effets innovants de coloration sur la soie, ce qui en constituait un des objectifs majeurs. Deux effets ont pu être mis en évidence sur des échantillons imprimés avec nos colorations. Le premier est un effet irisé : pour des concentrations de l'ordre de  $x \ 300$  à  $x \ 500$ , la soie colorée par des nanoparticules métalliques de type Au et AuAg présente un changement de teinte en fonction de l'angle d'observation. Cet effet s'est avéré être le plus intense pour des échantillons de type Au  $x \ 400$  et AuAg(95/5)  $x \ 500$ , qui ont fait l'objet d'études plus poussées afin d'en expliquer l'origine. D'autre part, un phénomène d'addition des concentrations des pâtes d'impression a permis de réaliser des effets de superpositions et des dégradés, qui ne sont pas faisables avec des colorants organiques classiques. Les industriels étant particulièrement intéressés par ces effets innovants, des investigations plus précises ont été réalisées concernant la possible industrialisation de nos procédés. Pour cela, des études ont permis de mettre en évidence la reproductibilité des phénomènes, et de valider la stabilité des pâtes d'impression durant presque une semaine. D'autre part, un grand nombre de tests de qualité, réalisés de façon

routinière sur les colorations, ont donné des résultats tout à fait exceptionnels sur nos colorations à base de nanoparticules métalliques, révélant une bonne solidité, et de ce fait une bonne accroche de nos particules sur la soie. Tout cela a ainsi permis d'envisager très sérieusement la future industrialisation de notre procédé qui ne nécessiterait plus que quelques réglages tels que le passage à de plus gros volumes de pâte d'impression. Un brevet est d'ailleurs en cours de dépôt et des prototypes, proposés par les artistes, doivent être confectionnés dans peu de temps, afin de réaliser une étude marketing, dans le but d'une commercialisation.

D'autre part, des impressions sur d'autres types de tissus tels que le coton ou le polyamide ont été réalisés comme décrit au chapitre 2. Ces essais sont intéressants car montrent la faisabilité du procédé sur différents types de supports, mais nous n'avons pas eu le temps d'effectuer, comme pour la soie, toutes les investigations nécessaires pour accéder à des colorations optimales.

En parallèle de l'étude purement industrielle, cette étude nous a permis d'aborder des points fondamentaux tout à fait originaux avec la mise en évidence de phénomène de germination-croissance spécifiques. Des caractérisations morphologiques et optiques ont permis d'émettre des hypothèses concernant l'évolution des colorations en fonction de la composition et de la concentration en sels métalliques, mais aussi l'apparition de l'effet irisé à la limite plasmon/métal. Ainsi, la coloration violette des impressions à base d'or seul serait due à la formation de particules polydisperses en taille, tandis que la coloration rouge, pour les même concentrations, des échantillons de types AuAg(95/5) serait due à la formation de particules plus petites et monodisperses en taille. L'effet irisé serait quant à lui le fruit de la formation simultanée de nanoparticules plasmoniques et d'agglomérats métalliques, générant des reflets métalliques sur la soie colorée par nos pâtes d'impression. Ces informations morphologiques obtenues grâce à différents types de microscopies électroniques ont été confirmées par des caractérisations optiques en absorption UV-Visible et par des mesures au spectrophotogoniomètre pour le changement de couleur en fonction de l'angle d'observation. Néanmoins, beaucoup de ces sujets nécessiteraient encore des études plus approfondies pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu (notamment à l'interface soie/métal).



## ANNEXES

---





---

## Annexe 1 : Listes des produits utilisés et leurs provenances

Nom du produit	Formule brute	Provenance
Acétylacétone	$C_5H_8O_2$	Sigma Aldrich
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	Sigma Aldrich
Ammoniac	$NH_4OH$	Sigma Aldrich
Borohydrure de sodium	$NaBH_4$	Sigma Aldrich
Chlorure de palladium	$PdCl_2$	Nano-H
Chlorure d'or	$NaAuCl_4, 2H_2O$	Nano-H
Citrate de sodium	$C_6H_5Na_3O_7, 2H_2O$	Sigma Aldrich
Diméthylformamide (DMF)	$C_3H_7NO$	Sigma Aldrich
Guar		Atelier AS
Isopropanol	$C_3H_8O$	Sigma Aldrich
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Nano-H
Propoxyde de zirconium	$Zr(OiPr)_4$	Sigma Aldrich
RD.HT		Atelier AS
Rongalite C	$CH_3NaO_3S$	Atelier AS
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	Sigma Aldrich



---

## Annexe 2 : Listes des appareils utilisés et leurs références

Type d'appareil	Référence
AFM	
DRX	Diffractomètre X'Pert Pro Philips
EDX	Philips XL 30
ESEM	Philips FEI ESEM XL 30
ICP	Varian 710-ES
Porte échantillon (Absorption)	WS-3-GEM-R10 Diffuse Reflectance Standard for Gem Analysis
Spectromètre UV-Visible	Ocean Optics USB2000-VIS-NIR (350-1000 nm)
Spectrophotogoniomètre	GPC Software
Sphère d'intégration/Source (Absorption)	ISP-REF Integrating Sphere for Reflectance
TEM	MET 2010 F Jeol
Viscosimètre	Haake viscotester 550

---



## Annexe 3 : La microscopie électronique à pression contrôlée et ses spécificités

Pour l'observation de nos échantillons nous avons utilisé la méthode de microscopie électronique à balayage à pression contrôlée. Dans ce cas, le vide traditionnel est remplacé par un système de vide différentiel au niveau de la colonne, permettant de maintenir un environnement gazeux au sein de la chambre où se trouve l'échantillon. La présence de gaz, très souvent de la vapeur d'eau, permet de résoudre les problèmes rencontrés en microscopie électronique à balayage (MEB) classique. En effet, il devient possible d'observer des échantillons hydratés, liquides, isolants, dans leur état natif, sans préparation préalable. En outre, les artefacts liés aux effets de charges sont réduits de manière importante.

Comme nous venons de la dire en introduction à cette partie, les microscopes à pression contrôlée diffèrent des MEB conventionnels principalement par la présence d'un gaz dans l'enceinte où se placent les échantillons. Ces derniers ne sont alors pas observés sous haut-vide mais sous un vide que l'on qualifie de « dégradé ». Ceci est rendu possible grâce à une structure spécifique de la colonne électronique qui est divisée en plusieurs zones de pression différente, délimitées par diaphragmes ouverts limitant les échanges de pression entre ces zones. La faible pression de gaz se trouvant autour de l'échantillon, ou « environnement », qui a inspiré le terme d'ESEM<sup>1</sup>, peut alors jouer deux rôles.

Le premier est électronique, c'est-à-dire que le gaz peut être vu comme un conducteur de charges électriques et un amplificateur avant détection. Ce premier rôle est schématisé en Figure 1<sup>2</sup>: les collisions entre électrons et molécules de gaz induisent la création d'ions positifs, qui peuvent compenser l'accumulation de charges négatives à la surface des échantillons, et d'électrons de cascade qui prennent part à l'amplification du signal collecté par le détecteur environnemental d'électrons secondaires.

---

<sup>1</sup> Environmental Scanning Electron Microscopy

<sup>2</sup> François Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses (2008)

---

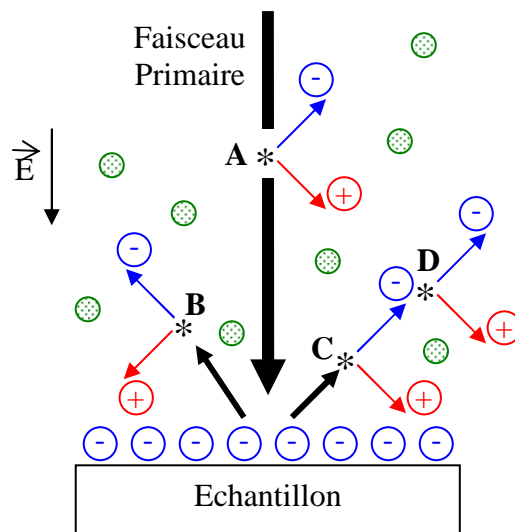


Figure 1: Les différentes collisions ionisantes dans un gaz à basse pression au dessus de la surface d'un échantillon non conducteur. Les étoiles (\*) indiquent les collisions ionisantes : (A) ionisation due au faisceau primaire, (B) ionisation due aux électrons rétrodiffusés, (C) ionisation due aux électrons secondaires s'ils possèdent une énergie suffisante et (D) ionisation due aux électrons (issus des 3 modes de créations (A, B et C)) accélérés par le champ électrique.

Le second rôle que peut jouer l'environnement est thermodynamique, c'est-à-dire que le gaz est un milieu de conditionnement, empêchant la déshydratation d'objets hydratés, ou l'évaporation d'échantillons liquides, pourvu que les pressions atteintes dans l'enceinte soient suffisantes.

Le gaz le plus utilisé en ESEM est la vapeur d'eau en raison de son efficacité pour l'amplification du signal par le gaz, ainsi que de ses propriétés thermodynamiques, ce qui conduit à des images de bonne qualité et une stabilité pour de nombreux objets hydratés.

Pour l'observation de nos échantillons ce mode de microscopie électronique a été utilisé car il permet de s'affranchir de la métallisation à l'or. En effet, étant donné que notre étude porte sur des particules d'or, il a été préférable d'éviter de métalliser nos échantillons avec une couche de ce même métal.

## Annexe 4 : Principe de mesure au spectrophotogoniomètre

Au cours des analyses au spectrophotogoniomètre de nos colorations, les courbes de réflectance ont été acquises à différents couples d'angles d'illumination et d'observation, pour différentes orientations du tissu ( $\rho$ ) :

- $\rho = 0^\circ$  correspond à une mesure dans le sens chaîne du tissu de soie.
- $\rho = 90^\circ$  correspond à une mesure dans le sens trame du tissu de soie.
- $\rho = 45^\circ$  correspond à une mesure oblique.

En effet, l'effet irisé semble plus ou moins visible selon que le sens dans lequel l'observateur regarde le tissu. En effet, un tissu est obtenu par un tissage qui est le résultat de l'entrecroisement, dans un même plan, de fils disposés dans le sens de la chaîne et de fils disposés, perpendiculairement aux fils de chaîne, c'est-à-dire dans le sens de la trame (Figure 2

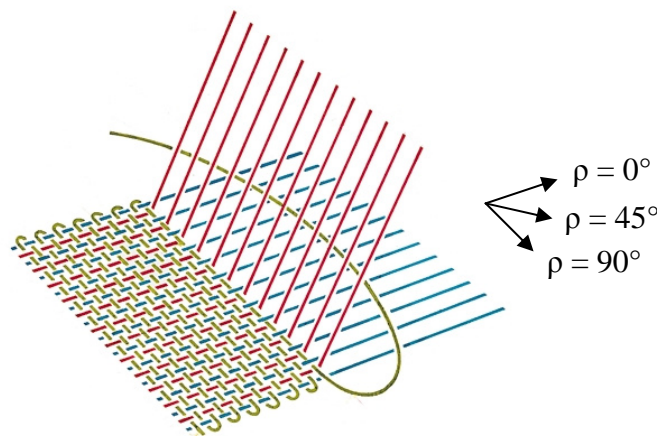


Figure 2: Schéma de tissage d'un tissu : la chaîne est représentée par les fils de couleur bleu et rouge tandis que la trame est représentée par le fil vert

Les valeurs de  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ , c'est à dire les coordonnées colorimétriques du système  $L^*a^*b^*$  normalisé par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) en 1976, sont ensuite calculées. Ce système caractérise une couleur à l'aide d'un paramètre d'intensité correspondant à la luminance ou clarté  $L^*$  et de deux paramètres de chrominance  $a^*$  et  $b^*$  qui décrivent la couleur (Figure 3).



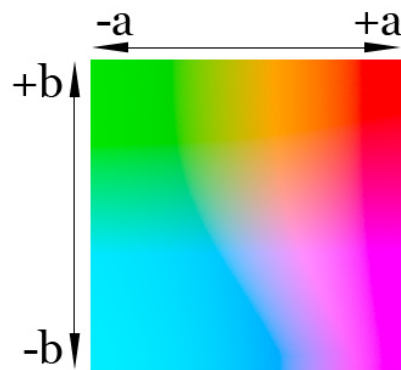


Figure 3 : Représentation du système  $L^*a^*b^*$  pour une valeur de  $L^*$  égale à 75%

Deux sources de lumière ou illuminants différents ont été retenus pour nos mesures :

- Un premier illuminant dit D 65 pour la lumière du jour: selon la norme d'éclairage ISO 3664, l'éclairage normalisé D65 correspond à la lumière du ciel sans celle du soleil. Il est caractérisé par une très légère dominante de bleu.
- Un deuxième illuminant dit F2 (également appelé F, F02, FCW, la FCF, CWF2), qui représente la qualité spectrale de la plupart des lampes fluorescente (blanc froid), pour un éclairage de type néon.

On illumine les échantillons à  $45^\circ$  et on mesure les points couleur pour des angles d'observation variables autour de la source d'illumination fixe, comme le montre la Figure 4.

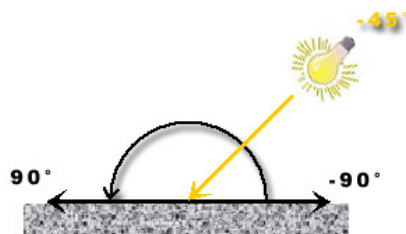


Figure 4 : Schéma de configuration du goniomètre pour nos mesures : la source de lumière est fixe et illumine nos échantillon avec un angle de  $45^\circ$  et on mesure les points couleurs pour des angles d'observation variables.

En pratique, l'observation se fait de  $-60^\circ$  à  $+70^\circ$ .

## Annexe 5 : Calcul de la taille moyenne des cristallites par la méthode de Diagramme de Williamson-Hall

Si on considère que l'élargissement des raies de diffraction ne provient que de l'extension finie des domaines de diffraction cohérents, la Formule de Scherrer est la suivante :

$$H = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta}, \text{ et donc } \tau = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

avec H, la largeur à mi-hauteur (rad)

$$k = 0,89$$

$\tau$ , le diamètre de la cristallite (m)

$\lambda$ , la longueur d'onde des RX (m).

Or cet élargissement est également dû à l'existence de microdéformations du réseau liées à la présence de défauts (ou d'une légère solution solide avec Ag dans notre cas aussi). Les élargissements induits respectivement par la taille et par les microdéformations ayant des contributions angulaires différentes, il peut être montré que :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + k\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

avec  $\beta$ , la largeur à mi-hauteur (rad)

D, la taille des domaines de diffraction cohérents

$\varepsilon$ , le taux de déformation.

Ainsi, en traçant, pour les différentes raies de diffraction, la quantité  $\beta \cos \theta / \lambda$  en fonction de  $\sin \theta / \lambda$  (Diagramme de Williamson – Hall), on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées est l'inverse de la longueur de cohérence des domaines cristallins, alors que la pente caractérise le taux de déformation.

D'après les diffractogrammes de nos deux échantillons : Au x 300 et Au x 400, nous avons pu déduire les valeurs de  $\beta$  et  $\theta$  (Tableau 1) pour chacune des 4 raies de diffraction de chaque échantillon, et ainsi les valeurs de  $\beta\cos\theta/\lambda$  et  $\sin\theta/\lambda$  (Tableau 2 et Tableau 3) pour tracer le diagramme de Williamson–Hall présenté en Figure 5.

Tableau 1: Valeurs mesurées pour  $\theta$  et  $\beta$  pour chaque raie de diffraction de chacun des échantillons

		Au x 400	Au x 300
Raie 1	$2\theta$ (°)	38,15	38,07
	$\theta$ (°)	19,08	19,03
	$\beta$ (°)	0,20	0,24
	$\beta$ (rad)	0,0035	0,0042
Raie 2	$2\theta$ (°)	44,35	44,32
	$\theta$ (°)	22,18	22,16
	$\beta$ (°)	0,26	0,34
	$\beta$ (rad)	0,0045	0,0059
Raie 3	$2\theta$ (°)	64,52	64,50
	$\theta$ (°)	32,26	32,25
	$\beta$ (°)	0,34	0,36
	$\beta$ (rad)	0,0059	0,0063
Raie 4	$2\theta$ (°)	77,49	77,54
	$\theta$ (°)	38,74	38,77
	$\beta$ (°)	0,39	0,44
	$\beta$ (rad)	0,0068	0,0076

Tableau 2 : Valeurs calculées de  $\beta\cos\theta/\lambda$  et  $\sin\theta/\lambda$  pour chaque raie de diffraction de l'échantillon de type Au x 400

Au x 400	Raie 1	Raie 2	Raie 3	Raie 4
$\beta\cos\theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	0,0021	0,0027	0,0032	0,0034
$\sin\theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	0,21	0,25	0,35	0,41

Tableau 3 : Valeurs calculées de  $\beta\cos\theta/\lambda$  et  $\sin\theta/\lambda$  pour chaque raie de diffraction de l'échantillon de type Au x 300

Au x 300	Raie 1	Raie 2	Raie 3	Raie 4
$\beta\cos\theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	0,0026	0,0036	0,0035	0,0038
$\sin\theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	0,21	0,24	0,35	0,41

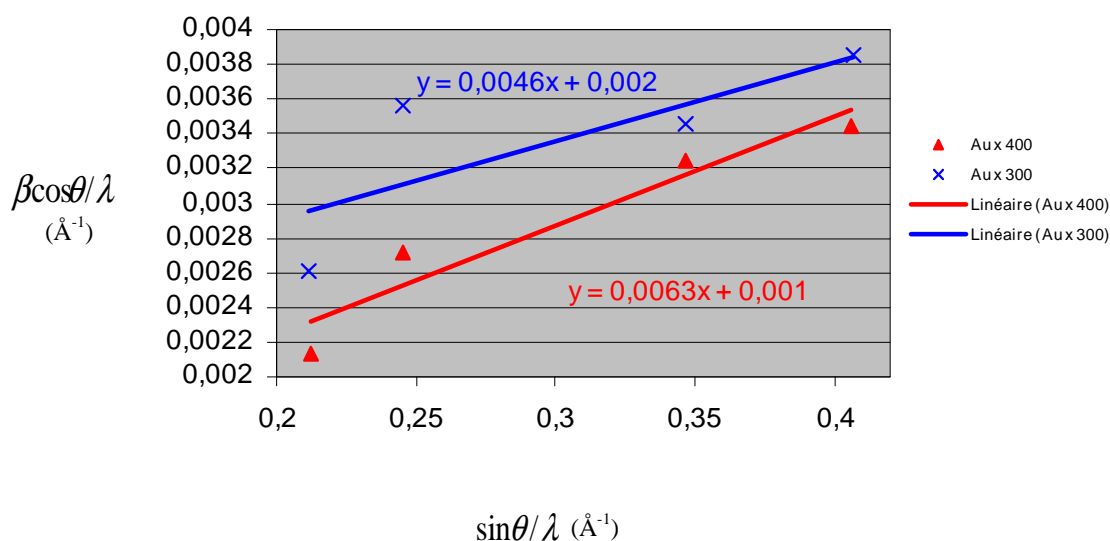


Figure 5: Diagramme de Williamson-Hall

Grâce au diagramme de Williamson-Hall on a pu tracer des droites dont les équations permettent de remonter à la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents et à des valeurs moyennes du taux de déformation pour chaque échantillon (Tableau 4). On peut remarquer que les droites obtenues n'ont pas de bons coefficients de corrélation, probablement à cause de la dispersion en taille des cristallites. Cependant elles peuvent nous donner une estimation moyenne des différentes grandeurs.

Tableau 4 : Tailles moyennes et taux de déformation moyen des cristallites de nos différents échantillons

	Au x 400	Au x 300
1/D ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,001	0,002
D ( $\text{\AA}$ )	1000	500
D (nm)	100 nm	50 nm
$\epsilon$	0,63%	0,46%

On peut ainsi en déduire que la taille moyenne des cristallites varie entre 50 à 150 nm environ, en fonction du type d'échantillon.

